

리튬 2차전지용 양극활물질 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ 의 Si 첨가에 의한 특성 변화

나성환, 김현수, 문성인
한국전기연구원

The Effect Of Si Doping On the Electrochemical Characteristics Of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{(1-x-y)}\text{O}_2$

Seong-Hwan Na, Hyun-Soo Kim, and Seong-In Moon
KERI

Abstract

새로운 리튬 2차전지용 양극활물질인 $\text{Li}[\text{NiMnCo}]\text{O}_2$ 를 간단히 합성할 수 있는 방법과 Si의 doping에 의해 그 특성을 향상하였다. 원하는 당량비의 Li, Ni, Co, Mn의 nitrate를 고순도의 에탄올에 용해하고 여기에 Si의 원료물질로서 poly(methyl phenyl siloxane)을 원하는 양(전체 전이금속 이온의 2~10 mol%)만큼 첨가한 후 약 30분 정도 교반하였다. 이 용액을 약 70~80°C 정도의 온도에서 고점도의 진흙 상태가 될 정도로 가열하고 450~500°C의 온도에서 약 5시간 정도 열처리 하여 유기물이 없는 상태의 전구체를 제조하였다. 이 전구체를 분말형태로 분쇄하고 600~650°C 정도의 온도에서 3시간, 900~950°C 정도의 온도에서 5시간 연속적으로 열처리 하여 최종 활물질을 제조하였다. 이렇게 제조된 활물질은 175mAh/g 정도의 높은 비용량을 나타내었으며 4.5V 충전 조건에도 우수한 수명특성을 나타내었다. Si이 doping되지 않은 활물질에 비해 Si이 doping된 물질은 율특성, 수명특성에서 보다 우수한 특성을 나타내었는데 이것은 층상구조 활물질의 격자상수 증가와 impedance 증가 억제에 기인한 것으로 분석되었다.

Key Words : battery, electronic materials, oxides, chemical synthesis, X-ray diffraction

1. 서 론

휴대전화등 휴대용 전자기기의 전원으로 광범위하게 쓰이고 있는 리튬 이온 2차전지는 성능의 많은 부분을 양극 재료의 성능에 의존하고 있다. 현재 일반적으로 사용되고 있는 LiCoO_2 는 재료 가격, 오동작 시의 안전성 문제 등에서 한계를 드러내고 있어서 이를 대체할 새로운 활물질의 개발이 시급한 실정이다. 많은 연구그룹들이 보다 값싸고 안전하며 성능이 우수한 양극활물질을 개발하는데 주력하였고 있으며 현재까지 몇 가지의 대체 활물질들이 개발되었다[1-4]. 유망한 대체물질 중의 하나인 LiNiO_2 는 비용량이 크고 율특성이 우수한 장점이 있으나 4.5V 이상의 전압에서 층상구조의 불안정성으로 인한 전지의 발화 등의 문제가 있어 LiCoO_2 를 대체하기 힘들다[5]. 또 다른 대체물질로서의 하나인 LiMn_2O_4 는 우수한 안전성을 장점으로 하지만 비용량이 작고, 율특성이 좋지 않으며 55°C 이상의 고온에서 전해액과의 반응에 의해 가

스발생, 전기 수명의 단축 등의 문제점이 있다[6]. 최근 D.D. MacNeil[7,8] 등이 발표한 소위 'Mixed Hydroxide' 합성법 의해 합성된 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ 는 LiCoO_2 에 비해서 고용량, 고안전성의 특성을 가지고 있어서 LiCoO_2 를 대체할 새로운 물질로 각광 받고 있으나 제조 공정의 단순화와 율특성의 향상 등이 해결해야 할 과제로 남아 있다. 본 연구에서는 매우 간결한 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ 의 합성법을 개발하고 전이금속 중의 일정 부분을 Si을 이용하여 치환함으로써 전지 활물질의 특성을 향상하였다.

2. 실험

활물질을 제조하기 위한 Li, Ni, Mn 등의 원료 물질로는 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (98+%, Aldrich), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ (98+%, Aldrich), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98+%, Aldrich)를 사용하였다. 원하는 양의 Li, Ni 및 Mn 질화물을 에탄올에 녹인 후(에탄올은

차후의 공정에서 증발되므로 가급적 포화용액을 만드는 것이 좋다.) 이 용액에 Si의 원료물질로서 역시 활물질에 포함될 양 만큼의 poly-(methylphenyl siloxane)을 느린 속도로 교반하면서 첨가한다.

이렇게 제조된 혼합용액을 80 ~ 90 °C의 온도에서 증발시켜 Li의 염과 Ni, Mn, 및 Si의 ethoxide 등의 혼합물로 이루어진 고체를 얻고 이것을 가분쇄한 후 소량의 에탄올(99.9+%, 덕산이 화학)을 첨가하여 진흙과 같은 상태로 만들었다. 이것을 450 °C의 온도에서 약 3시간 정도 열처리하여 노냉(furnace cooling)하고 grinding 후 650 °C에서 5시간, 950 °C에서 3시간 동안 연속적인 열처리를 거쳐 최종활물질을 합성하였다. 본 연구에서 개발한 합성법의 전체 제조공정의 개략도(그림 1)를 아래에 도시하였다. 이하 본 논문에서는 이 제조법을 'Hydroxide Mud Method'라 칭하기로 한다.

450 °C의 열처리 공정은 원료물질에 포함된 유기물들을 제거하기 위한 하소(calcination)공정이었으며, 650 °C와 950 °C의 열처리 공정은 각각 Li 염의 용융과 최종 산화물의 구조 형성을 목적으로 하였다.

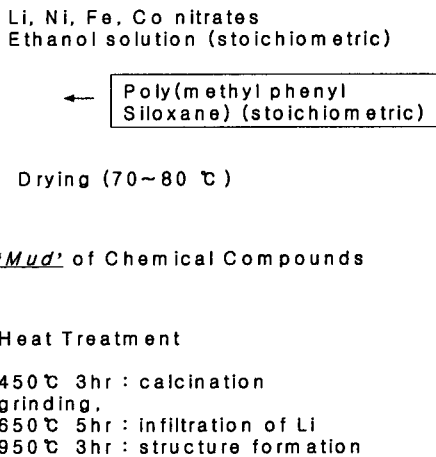


그림 1. 'Hydroxide Mud Method'의 제조공정도.
Fig. 1. Process flow chart of 'Hydroxide Mud Method'.

모든 전기화학적 특성은 2016 coin 형의 반쪽 전지로 실험하였다. 양극은 활물질: 바인더(PVDF, Aldrich): 도전재(Super-P, MMM Carbon)를

83:10:7의 비율로 N-methyl pyrrolidinone (NMP, Kanto)에 녹여 slurry를 제조하고 이것을 20 μm의 Al foil에 도포한 후 120 °C의 진공오븐에서 약 3시간 건조하고 600 ~ 800 kg/cm²의 압력으로 press하여 제조하였다. 음극은 Li 금속 foil을 그대로 사용하였고, 전해액은 1.15M LiPF₆ 염이 함유된 EC : EMC : DEC = 3 : 5 : 2 (wt%) (Starlyte, 제일모직)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2에 본 연구에 의해 고안된 제조 방법으로 제조한 활물질의 XRD 패턴을 도시하였다.

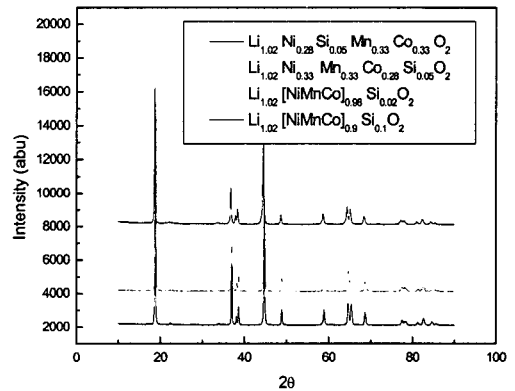


그림 2. 합성된 LiNi_xMn_yCo_(1-x-y)O₂의 XRD pattern.
Fig. 2. XRD profile of LiNi_xMn_yCo_(1-x-y)O₂ powder synthesized by 'Hydroxide Mud Method'

그림에서 보는 바와 같이 불순물이 없는 순수한 LiNi_xMn_yCo_(1-x-y)O₂를 합성할 수 있었으며 치환체로서 Si은 전체 전이금속의 10mol% 이상 불순물의 생성없이 치환될 수 있었다. (104) 피크와 (003) 피크의 비는 약 0.5였고, (018) 피크와 (110) 피크의 분리도 뚜렷한 것으로 보아 이상적인 R3-m의 층상구조를 형성한 것을 알 수 있다. 앞서 지적한 바와 같이 기존의 LiNi_xMn_yCo_(1-x-y)O₂ 합성법(Mixed Hydroxide Method)은 Ni 및 Mn 수산화물을 LiOH 용액을 이용하여 침전시킨 후 이것에 Li의 원료를 다시 분말 상태의 mixing을 통하여 제조하므로 활물질의 균일성을 보장하기 어렵고, 따라서 수회 반복된 palletizing, sintering, grinding 공정이 필요하게 된다. 그러나 본 연구의

합성법 (Hydroxide Mud Method)는 침전물 형성 시 투입된 Li이 원료물질에 쓰이는 것이므로 별도의 여과 및 수세공정이 필요 없게 되고 또한 원료비가 절감되고 액상끼리의 혼합에 의해 투입되기 때문에 균일성이 보장되어 반복된 분쇄 및 열처리 공정이 필요 없게 된다.

순수한 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ 분말을 얻기 위해서는 전구체의 건조 후 순수한 에탄올을 첨가하는 것이 중요한데, 이는 전구체의 건조과정에서 발생할 수 있는 Li 염의 농도 구배를 방지하기 위한 것이다. 본 연구의 제조법은 에탄올 용액을 증발시켜 전구체를 만들기 때문에 건조 과정에서 Li 염의 농도 구배가 생길 가능성이 있으므로 전구체의 가분쇄 후 소량의 에탄올을 첨가하여 진흙상태로 만들어 줌으로써 Li 염이 에탄올에 녹아 있는 상태로 하소 공정에 투입되어 에탄올의 빠른 증발, 연소 과정을 통하여 Li의 농도구배를 최소화 하는 것이 좋다. 또한 이 과정에서 에탄올의 연소열이 활물질 합성을 촉진시킬 것으로 추측 가능한데, 실제로 에탄올을 첨가하지 않은 경우 하소공정 후의 분말의 색깔은 갈색이었고 에탄올을 첨가하였을 경우 분말의 색깔은 광택 있는 검은색에 가까웠다.

그림 3에 도시한 것처럼 SEM 관찰 결과 제조된 활물질의 입경은 대부분 $1\ \mu\text{m}$ 이하였으며 매우 균일한 입도분포를 보이고 있었다. 전체 활물질의 입경은 약 $10\ \mu\text{m}$ 내외의 분포를 보이고 있었으며 각 입자는 약 300nm 정도의 작은 1차 입자로 구성되어 있었다.

순수한 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 에 비하여 Si이 치환된 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]_{0.96}\text{Si}_{0.04}\text{O}_2$ 은 수명특성과 율특성에서 보다 우수한 특성을 나타내었다. 먼저, 방전 전류를 증가에 따른 전지의 방전용량의 변화를 나타내는 율특성은 아래 그림4와 같다. 그림 4(a)에는 Si이 치환되지 않은 순수한 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 율특성을 도시하였고 그림 4(b)에는 미량의 Si이 치환된 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]_{0.96}\text{Si}_{0.04}\text{O}_2$ 의 율특성을 도시하였다. 0.2C rate에 대한 2C rate에서의 방전량의 비율이 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 경우 80.5% 인데 비해서 4% 의 Si이 치환된 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]_{0.96}\text{Si}_{0.04}\text{O}_2$ 의 경우는 83.9% 로 향상되었다. 또한 그림5에서 볼 수 있듯이 Si이 치환된 경우가 그렇지 않은 경우보다 수명특성 또한 현저히 향상되었다.

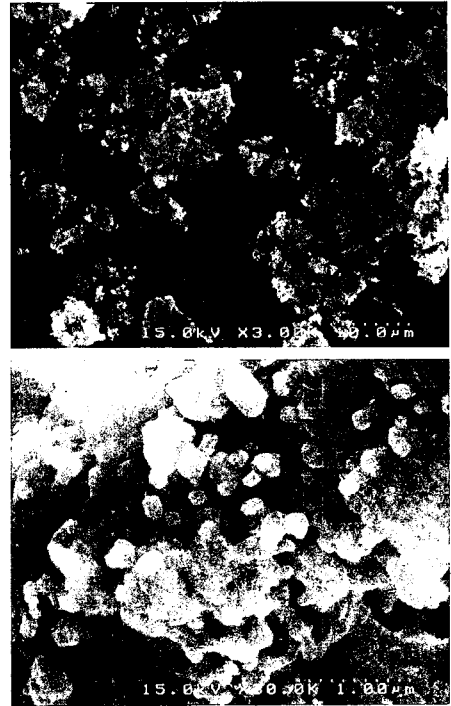


그림 3. 합성된 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]_{0.96}\text{Si}_{0.04}\text{O}_2$ 의 SEM image.

Fig. 3. SEM images of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]_{0.96}\text{Si}_{0.04}\text{O}_2$ powder synthesized by 'Hydroxide Mud Method'

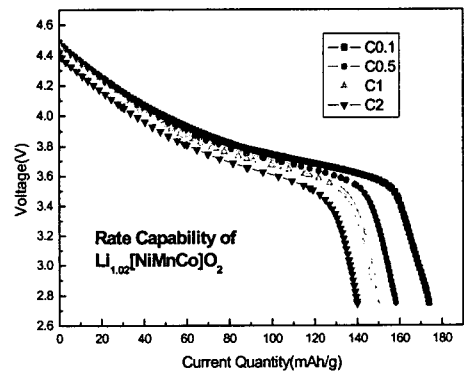


그림 4(a). $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 율특성 그래프
Fig. 4(a). Rate capability of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$

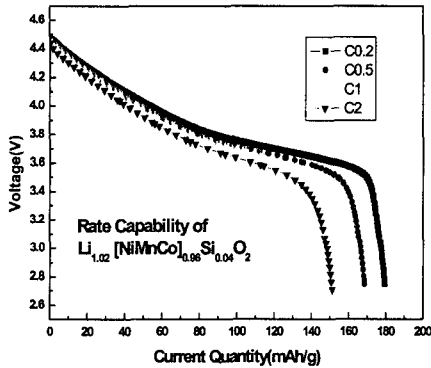


그림 4(b). $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]_{0.96}\text{Si}_{0.04}\text{O}_2$ 의 율특성 그래프

Fig. 4(b). Rate capability of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]_{0.96}\text{Si}_{0.04}\text{O}_2$

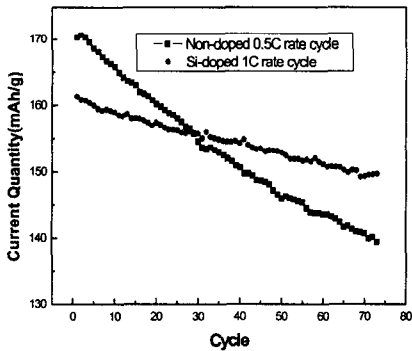


그림 5. $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]_{0.96}\text{Si}_{0.04}\text{O}_2$ 의 율특성 그래프

Fig. 5. Rate capability of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]_{0.96}\text{Si}_{0.04}\text{O}_2$

4. 결론

순수한 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ 를 간단하게 합성할 수 있는 새로운 제조법을 고안하였다. 침전물의 혼합체에 소량의 에탄올을 첨가하여 진흙과 같은 상태로 만들고 3단계의 열처리를 통하여 불순물이 없는 순수한 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ 를 합성할 수 있었다. 동일한 제조 방법으로 이 재료에 미량의 Si를 doping한 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]_{0.96}\text{Si}_{0.04}\text{O}_2$ 의 경우 순수한 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 에 비하여 율특성과 수명특성이 향상되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어연구개발사업인 '나노소재 기술개발 사업단'의 지원(과제번호 : M102KO010020-04K1501-02010)으로 수행 되었습니다.

참고 문헌

- [1] A. Robert Armstrong and Peter G. Bruce, "Synthesis of layered LiMnO_2 as an electrode for rechargeable lithium batteries", Nature, Vol. 381, p. 499, 1996 .
- [2] J. R. Dahn, T. Zheng, and C. L. Thomas, "Structure and Electrochemistry of $\text{Li}_2\text{Cr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ for 1.0", J. Electrochem. Soc., Vol. 145, p. 851, 1997.
- [3] Y. I. Jang, B. Huang, Y.-M. Chiang, and D. R. Sadoway, "Stabilization of LiMnO_2 in the α - NaFeO_2 structure Type by LiAlO_2 addition", Electrochem. Solid-State Lett., Vol. 1, p. 13, 1998.
- [4] J. M. Paulsen, C. L. Thoas, and J. R. Dahn, "O2 structure $\text{Li}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$: A new layered cathode material for rechargeable lithium batteries. I. Electrochemical properties", J. Electrochem. Soc., Vol. 147, p. 861, 2000.
- [5] W. Li, J. N. Reimers and J. R. Dahn, "In situ x-ray diffraction and electrochemical studies of $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ ", Solid State Ionics, Vol. 67, p. 123, 1993.
- [6] G. Amatucci, A. Du pasquier, A. Blyr, T. Zheng, and J.-M. Tarascon, "The elevated temperature performance of the $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ system: failure and solutions", Electrochim. Acta, Vol. 45, p. 255, 1999.
- [7] E. Rossen, C. D. W. Jones, and J. R. Dahn, "Structure and electrochemistry of $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ ", Solid State Ionics, Vol. 57, p. 311, 1992.
- [8] Michael E. Spahr, Petr Novak, Otto Haas, and Reinhard Nesper, "Cycling performance of novel lithium insertion electrode materials based on the Li-Ni-Mn-O system", J. Power Sources, Vol. 68, p. 629, 1997.