

초음파 분무연소법에 의한 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 분말의 전기적 특성 평가

오효진, 이남희, 윤초롱, Anna Czoska, 남상철*, 박경순, 이내성, 김선재
세종대학교 나노신소재공학과/나노신소재공학연구소, (주)누리셀*

The evaluation of electrical properties for $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ Nano powders by Ultra sonic pyrolysis

Hyo-Jin Oh, Nam-Hee Lee, Cho-Rong Yoon, Anna Czoska, Sang-Chul Nam*, Kyeong-Soon Park, Nae-Sung Lee
and Sun-Jae Kim

Dept. of Nano & Advanced Material Eng, Sejong University
/Research Center for Nano & Advanced Materials Engineering, nuricell co.*

Abstract : 자발착화 연소반응법(Glycine Nitrate Process)을 응용한 초음파분무열분해장치를 이용하여 이차전지의 양극재료인 Ni치환형 LiMn_2O_4 분말을 합성하였고, 각각의 하소온도에 따른 분말의 특성을 평가하였다. 전구용액은 산화제로 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, LiNO_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였고, 자발착화 에너지를 공급하기 위한 연료로는 glycine를 사용하였다. 분말의 결정상을 확인하기 위해 X-선 회절 시험을 시행하였으며, 각각의 조성별로 ICP측정결과 여러 조성들($\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 0.5$)중 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ 의 분말이 비교적 우수한 특성을 나타내었지만, 전기화학적 특성 평가 결과 이론용량값에 미치지 못하는 용량값을 나타내었다. 이것은 분말 합성 시 미량의 미 반응된 유기물들이 분말 표면에 피복되어 전기적 성질을 변화시키고 있기 때문임을 확인하였다. 이러한 특성을 개선하고자 추가적으로 하소 공정을 실시하여 전지의 성능을 평가하였다. 분말의 미세구조와 형태, 크기, 전기 화학적 특성을 관찰하여 하소 전·후의 분말을 비교하였다.

Key Words : Li 이온전지, 자발착화 연소반응법(GNP), 초음파분무열분해법(Ultrasonic Spray Pyrolysis)

1. 서 론

Li 이온전지 중 LiMn_2O_4 는 다른 양극재료 즉, LiCoO_2 , LiNiO_2 , 기타 다른 재료들보다 가격이 싸고, 망간산화물의 매장량이 많아 전지의 제조단가를 낮출 수 있고, 독성이 적어 재사용이 가능하므로 환경오염을 절감할 수 있어, 양극재료로서의 연구가 활발히 진행 중이다. 하지만, 다른 양극재료에 비해 전지용량이 적으며, 높은 온도에서 전지용량이 급격히 감소하는 문제점이 있다. 따라서, LiMn_2O_4 분말의 크기가 마이크로 이하, 균질한 입자크기 분포, 그리고 결정성이 발달한 경우 충·방전 시 LiMn_2O_4 결정상이 안정되어 전지용량의 급격한 감소를 줄일 수 있어 전지용량의 향상을 기대할 수 있다.

LiMn_2O_4 를 합성하기 위한 방법들로는 sol-gel법, 침전법, Pechini법, hydrothermal process, emulsion-drying 법, melt-impregnation법, combustion법, citric acid법등이 있다. 그 중 Glycine-Nitrate-process(GNP)는 금속질산염(metal-salt)과 연료(Glycine 또는 urea, citric acid)를 물에 용해, 가열하여 과량의 수분을 증발시키면 질산염이 igniter 역할을 하면서 스스로 자발 착화됨에 따라 생기는 막대한 발열반응의 열을 이용하여 금속이온과 산소의 반응을 도와주고, 그 결과 중간물질의 생성 없이 고순도의 분말을 얻는 공정에 초음파 분무기를 도입함으로써 미세한 액적을 분사함과 동시에 자발착화반응을 일으켜 나노미터 크기의 분말을 합성하는 방법이다. 앞서 말한 바와 같이 LiMn_2O_4 는

충·방전시 높은 전압에 도달할 때 유기 전해질의 분해반응과 LiMn_2O_4 전극에서 전해질로 천천히 Mn의 천이가 일어나는 Jahn-Teller distortion이 발생하기 때문에 전지용량이 감소하는 문제점이 있다. 이를 개선하고자 망간 이온 자리에 다른 원자기를 갖는 전이금속이온(Ni)을 소량 첨가한 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 분말을 GNP를 응용한 초음파분무열분해장치를 이용하여 제조하였다[1]. 제조된 분말의 재료학적 평가는 X-선 회절시험, SEM, ICP 등의 측정 장비를 이용하여 분석하였으며, 전기 화학적 시험을 위하여 bulk type의 전극을 제조하여 테스트를 실행하였다.

2. 분말 합성조건 및 실험방법

자발착화연소반응(GNP)을 위한 전구용액은 산화제로 Mn-nitrate($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Junsei. Co., Japan), Li-nitrate(LiNO_3 , Junsei. Co., Japan) 그리고 Ni-nitrate($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)를 사용하였고, 산화제를 용해시키기위한 용매로 질산을 사용하였다. 자발착화 에너지를 공급하기 위한 연료로는 Glycine($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, Junsei, Co., Japan)을 사용하였다. 초음파분무열분해장치의 자체 제작한 Vertical type의 반응로 위에 설치된 초음파분무 발진기를 이용하여 형성시킨 전구체 용액의 액적을 분무하여 수직노의 반응부분을 통과하면서 가열되고 자발착화 되면서 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 분말이 합성되도록 하였다. 실험에서 사용된 산화제와 연료의 첨가량은 S. R. Jain등이 제안한 방법에 따라서 전체 반응물

들은 금속질산염과 연료가 산화될 수 있는 원자가(oxidizing valences)와 환원될 수 있는 원자가(reducing valences)를 계산하여 조절하였다[2].

전기화학적 실험을 위한 양극 물질 전극 제조는 양극 활물질과 도전제(Carbon Black), 바인더(Polytetrafluoroethylene)와 80:12:8 wt%의 비율로 혼합하여 마노유발에서 혼합한 후 분산제로 이소프로필 알콜을 첨가하면서 10분 이상의 혼합과정을 거쳐 dough-type의 혼합반죽으로 제조하였다. 이를 current collector인 stainless steel mesh(Exmet) 위에 도포한 후 pressing하여 활물질 면적 1cm^2 ($20\text{mg}/\text{cm}^2$)의 전극을 제조하였다. 제조된 전극은 150°C 에서 12시간 이상 진공 건조 하였다. 음극으로는 두께 0.15mm 의 Li metal(FMC, 99.9%)을 사용하여 cell을 제조하였다. Separator로는 다공성의 polypropylene film을 사용하였고 전해액은 1M LiPF_6 가 함유된 ethylene carbonate (EC)/dimethyl carbonate (DMC) (1:1 by volume, Merck)을 사용하였다. Cell 조립의 모든 공정은 1ppm 이하의 수분제어장치가 장착된 아르곤 분위기의 Glove Box 내에서 행하였다. 자체 제작한 Teflon two electrode cell은 battery tester(Maccor 4000-series)를 사용하여 charge/discharge 특성과 cycle 실험을 실시하였다. Cut-off voltage는 $2.7 \sim 4.9\text{V}$ 로 하였으며 charge/discharge rate는 C/5-rate($29.6\text{mA}/\text{g}$)로 하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Ni 치환형의 LiMn_2O_4 분말 합성을 위한 반응온도 변화에 따른 분말 형성의 최적 조건 도출을 위해 석영관이 장착된 노안의 온도를 $500^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 로 설정하여 합성한 분말의 X-선 회절시험을 시행하였다. 그 결과 500°C 이상의 온도에서는 모두 스피넬 구조의 LiMn_2O_4 결정상의 분말을 얻을 수 있었다.

이차 전지의 전기 화학적 특성을 위해 큰 비표면적을 갖는 재료가 특성을 향상 시킬 것으로 판단된다[3]. 그러나 표 1에 각 온도 조건에서 합성된 분말의 비표면적 측정 결과를 나타낸 것과 같이 합성온도가 500°C 에서 600°C 로 증가하는 동안 분말의 비표면적은 $16.73\text{m}^2/\text{g}$ 에서 $32.70\text{m}^2/\text{g}$ 으로 크게 증가하였지만, 온도가 더 올라가면 비표면적이 점차 감소되었다. 그러나, X-선 회절 시험결과 $500^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 에서 합성한 분말보다 비교적 우수한 결정성을 나타내기 시작한 700°C 를 분말을 합성하기 위한 최적온도로 삼았으며, 합성한 분말을 밀링한 후 측정된 비표면적은 $104.09\text{m}^2/\text{g}$ 로 밀링 전 측정된 분말의 비표면적에 비해 최대 5배 이상을 나타냄을 확인할 수 있었다. 이는 전구체 용액이 초음파 발전기에 의해 미세 액적으로 분무되면 미세액적은 열원으로 둘러싸인 quartz 튜브 내부에서 발생된 중력의 반대방향인 고온의 대류(저온에서 고온으로 이동하는 공기)에 의해 일반 공기중과는 달리 장시간 튜브내에 존재하게 된다. 따라서 반응온도가 상승하

면 생성된 고온 대류의 flow도 빨라지게 되어 분무된 미세액적이 튜브 안에 머무르는 시간이 변화하게 된다. 즉, 반응온도가 상승하게 되면 열분해 속도가 빨라지게 되고 자발착화 과정에서 형성된 핵이 지속적으로 성장하게 되어 입자크기가 증가되는 것이다.

합성 온도	500°C	600°C	700°C	800°C	밀링 후 (700°C)
비표면적 (m^2/g)	16.73	32.70	23.46	12.10	104.09

표 1 합성된 분말의 비표면적 측정 결과

위와 같은 기초 실험으로부터 최적 온도 조건으로 도출된 700°C 에서 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$)를 합성한 후 분말의 최적 조성을 결정하기 위하여 ICP(Inductively Coupled Plasma)를 이용해 정량 측정된 결과를 그림 1에 나타내었다.

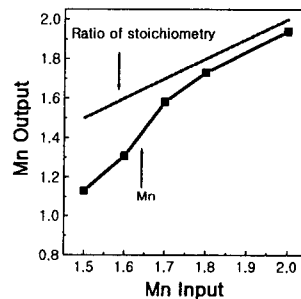


그림 1. Mn 첨가량 변화에 따른 Input/Output 결과

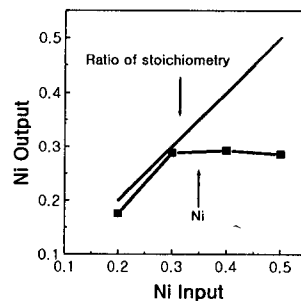


그림 2. Ni 첨가량 변화에 따른 Input/Output 결과

그림 1에서 보는 바와 같이 Mn의 output이 Mn의 input과 같은 화학양론적 합성비율보다 대체적으로 Mn의 양이 적게 나타남을 확인할 수 있었다. 이는 고온에서 합성 시

전구체 용액에 녹아있던 일부의 Mn이 연료와 산화제의 자발산화반응에 참여하지 못해 분말상이 아닌 이온상태로 응축되어 나타나거나 또는 열분해 반응에 의해 Mn이 휘발되어 이론값보다 적은 양의 Mn이 검출되었을 것으로 사료된다. 그러나 Mn의 첨가량을 증가시킨 경우 Mn의 첨가량이 적은 부분 보다 화학양론적 조성과 근접한 조성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 따라서 Ni 치환을 위한 화학양론적 조성을 도출하기 위해서는 적어도 Mn의 함량이 실제 계산값 보다는 과잉으로 첨가되어야 함을 알 수 있다. 망간의 충·방전 시 지속적인 용량 감소 현상을 제거하기 위하여 전이금속 원소인 Ni를 첨가한 후 그림 1과 같은 방법으로 측정된 ICP 분석결과를 그림 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 니켈의 첨가량이 증가하더라도 최종 output된 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 분말의 Ni의 변화량은 극히 미미하게 나타났다. 따라서 망간과는 달리 니켈의 경우 일정 농도 이하에서만 치환이 되기 때문에 망간과의 비율을 조절하여 첨가시킨다면 화학양론적 조성에 근접한 분말을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

Bulk type으로 제조된 양극의 전기 화학적 특성평가를 그림 3에 나타내었다. ICP 결과에 따라, $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ 의 분말을 대상으로 측정 하였으며, 그 결과 90mAh/g 이상의 용량을 나타냄을 알 수 있었다. 이 역시 LiMn_2O_4 분말의 이론적인 용량에 비해 60% 수준이나 양극물질의 화학적 조성에 따라서 충·방전 용량이 변화 될 수 있다는 것을 알 수 있었다. 충·방전 용량과 더불어 사이클 특성 또한 이론값과는 상당한 차이를 보였는데 초기 충·방전 용량에 비해 사이클이 증가할 수록 용량이 급격히 감소하여 초기 용량에 비해 50% 가까이 감소됨을 확인하였다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 분말 표면의 불순물로 인하여 Mn^{3+} 가 Mn^{4+} 로 변환되지 못하여 Mn^{3+} 의 양이 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

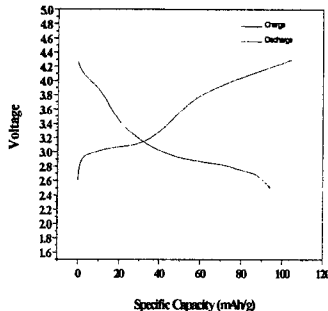


그림 3. $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ 의 전기 화학적 특성 평가 결과

합성된 분말의 전기화학적 특성 평가 결과 매우 낮은 전기적 용량값을 나타내었다. 이러한 이유는 미반응 잔류물의 존재로 설명될 수 있는데, 재료학적인 관점에서 분말의 특성평가를 실시 할 경우 전자현미경, X-선회절시험, 입도분석, 비표면적 측정과 같은 일반적인 방법으로는 입자의 형상, 크기, 결정상 등을 쉽게 파악할 수 있지만,

표면을 구성하는 원소 또는 미량을 첨가된 도핑원소에 대한 분석이 어려운데 사실이다. 미반응 잔류 유기물을 제거하기 위한 방법으로 최적의 하소온도 조건을 다음과 같이 결정하였다. 초음파분무연소법으로 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ 를 합성한 분말에 TGA 분석을 실시하여 온도에 따른 분말의 weight 변화 data를 그림 4에 나타내었다.

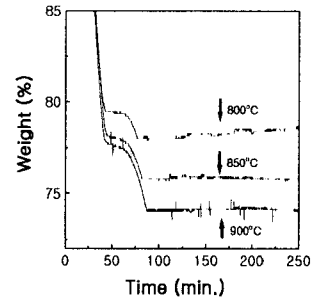


그림 4. $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ 분말의 TGA 분석 결과

700°C에서 합성된 분말을 각기 다른 온도 즉, 800°C, 850°C, 900°C 그리고 1000°C로 하소된 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ 분말을 대상으로 1분당 10°C씩 1000°C까지의 TGA를 분석한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 800°C의 하소온도로부터 측정된 TGA 분석결과 약 1시간 내에 20% 이상의 weight loss가 측정된 반면 900°C까지 온도가 증가함에 따라 최대 25%의 weight loss가 측정되었다.

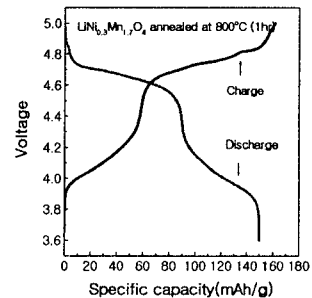


그림 5. $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ 분말의 충·방전 특성 평가 결과

Bulk type으로 제조된 양극 재료의 충·방전 특성 평가를 그림 5에 나타낸 것과 같이 하소 후 분말의 충·방전 용량은 150mAh/g에 근접한 전기적 특성을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 이는 NiMn계의 리튬이온배터리는 실제 용량이 최대 170mAh/g의 약80%에 이르는 결과를 보여주고 있음을 확인하였다. 즉, $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ 분말이 충·방전 특성을 행하기 위해서는 초기의 Mn^{3+} 이온이 Mn^{4+} 이온으로 가역적으로 전환될 수 있어야 한다. 즉, 가역적인 Mn^{3+} 이온의 양이 많을수록 초기 용량이 높아진다고 알려져 있

다. 이러한 보고에 의하면 낮은 열처리 온도에서 초기 용량이 작은 이유는 Electrochemically active Mn^{3+} 이온의 양이 높은 열처리 온도의 활물질 보다 적은 이유인 것으로 설명될 수 있다. 하지만, 초기 충·방전 용량에 비해 사이클이 증가할수록 용량이 급격히 감소하여 초기 용량값보다 현저히 감소됨을 알 수 있었다. 데이터로는 확보할 수 없었지만, 850℃와 900℃에서 1시간 동안 열처리를 했을 경우, 초기 방전용량이 이론 용량 값보다 높은 187mAh/g 정도가 나왔으나, Cell이 바로 녹아버림으로서 더 이상의 측정이 불가능하게 되었다. 이는, 열처리 온도가 높아지면서 전기화학적으로 활성종인 Mn^{3+} 의 양이 증가하므로 초기 용량이 증가하고 반면에 Mn^{3+} 에 의한 Jahn-Teller distortion 영향으로 인한 사이클 특성은 상대적으로 나빠질 것으로 사료된다.

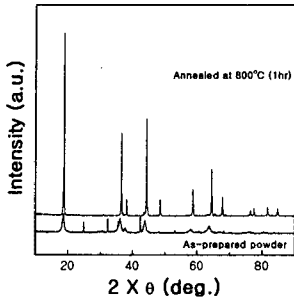
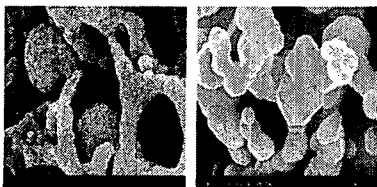


그림 6. X-선 회절 패턴

X-선 회절 결과에서도 초음파분무연소법에 의해 합성된 분말이 뚜렷한 결정상을 가지고는 있지만 회절피크의 강도가 700℃에서 제조된 분말의 피크보다 800℃에서 하소공정을 거친 분말의 피크가 높게 나타나고 있음을 알 수 있다. 따라서, 하소 온도가 상승하면 망목구조의 파괴에 따른 입성장에 의해 결정상이 증가하고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 다음 그림 7의 관찰결과로 설명할 수 있는데, 그림 7. (a)에서 보이는 것처럼 전형적인 sponge 형태와 구형의 2차 입자들이 서로 얽혀있는 형태로 유지하고 있는 것에 반해 800℃에서 1시간 동안 하소한 분말의 경우 그림 7. (b)와 같이 입자간 necking 현상에 의해 입자크기를 정확히 측정하기는 곤란하지만 1~3 μ m크기로 그물망 구조의 형태가 대부분 파괴된 것을 알 수 있다.



(a) 하소 전 (B) 하소 후

그림 7. 하소 전·후의 SEM image 관찰 결과

서론부에서 말한 바와 같이, 분말의 크기가 마이크로 이하, 균질한 입자크기 분포, 그리고 결정성이 발달한 경우 전기 화학적 테스트인 충·방전 시 $LiMn_2O_4$ 결정상이 안정되어 전지 용량의 급격한 감소를 줄일 수 있어 전지 용량의 향상을 기대할 수 있다.

4. 결론

초음파분무연소법을 이용하여 Ni 치환형 $LiMn_2O_4$ 분말을 제조한 후 전기 화학적 특성을 평가한 결과는 다음과 같다.

1. 합성온도는 700℃를 기준으로 초음파분무연소법을 이용하여 각 조성별로 제조한 분말들 중 $LiNi_{0.3}Mn_{1.7}O_4$ 의 양극재료가 우수한 특성을 나타내었다.
2. $LiNi_{0.3}Mn_{1.7}O_4$ 의 분말을 대상으로 전기 화학적 특성 평가 결과 하소 전(700℃) 온도에선 약 90mAh/g으로 NiMn계 이론용량값인 170mAh/g 보다 낮은 용량값을 나타냈으나, 추가적인 하소공정(800℃)을 통해 약 150mAh/g의 향상된 용량값을 나타냄을 확인하였다.
3. 연구 수행 결과로 우수한 전기적 특성을 갖는 분말의 응용을 위해서는 합성된 분말에 하소공정을 도입하여 분말표면에 잔존하는 미반응 잔류물 제거가 우선되어야 할 것으로 판단되어 진다.

참고 문헌

- [1] Sung-Chul Park, You-Min kim, Yong-Mook Kang, Ki-Tae Kim, Paul S. Lee, Jai-Young lee, "Improvement of the rote capability of $LiMn_2O_4$ by surface coating with $LiCo_2$ ", J. Power Sources, Vol. 103, Vol. 86-92, 2001
- [2] S. R. Jain, K. C. Adige and V. R. Pai Verneker, "A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel- oxidizer mixtures", Combution and Flame, Vol. 40, p.71-79, 1981
- [3] Y. M. Hon, S. P. Lin, K. Z. Fung, M. H. Hon, "Synthesis and characterizationof nano- $LiMn_2O_4$ powder by tartaric acid gel process", J. European Ceram. Soc., Vol. 22, p. 653-660, 2002