

HEV용 리튬이온 배터리의 양극물질로 사용되는 LiMn_2O_4 의 용량에 대한 입자크기의 효과

지 미정¹⁾, 최 병현¹⁾, 이 대진¹⁾, 위 인루^{1,2)}, 배 현³⁾

Effect of particle size on capacity of LiMn_2O_4 as cathode materials of lithium ion secondary batteries for HEV application

MiJung Jee¹⁾, ByungHyun Choi¹⁾, DaeJin Lee¹⁾, Hyun Bae²⁾, YinLoo Wai^{1,3)}

Key words : LiMn_2O_4 , HEV, particle size

Abstract : HEV용 리튬이온 전지에 대한 연구는 최근에 많은 연구가 진행되고 있으며 그중 고용량 및 저렴한 가격, 환경에 대한 안정성으로 인해 Li-Mn spinel에 대한 성능향상 연구가 많이 이루어지고 있다. 본 연구에서는 Li-Mn spinel의 입자크기에 대한 기초 물성 과 전기적 특성을 측정하여 입자크기가 용량에 미치는 영향에 대한 고찰을 하였다. Li-Mn spinel의 비표면적, C-V 특성, 전기적 용량, coulomb efficiency 등을 통하여 입자의 크기와 전해액, Li의 구동등과 관련하여 용량특성에 향상을 가져오는 입자크기 조건을 정의하였고 그에 따라 온도별로 합성 한 후 입자사이즈에 대한 특성을 나타내었다.

1. 서 론

이차전지는 외부전원을 이용한 충전으로 반복이 가능한 전지로서 반도체, LCD등과 함께 21세기 정보전자 산업을 주도할 핵심전자부품으로 꼽히고 있으며 최근 수년간 캠코더, 셀룰러폰, 노트북 PC를 중심으로 하는 소위 3C 마켓이라 불리는 휴대형 전자기기 시장이 급성장하면서 이차전지의 종류 및 성능향상에 대한 연구개발 속도가 가속화 되어가고 있다. 성능면이나 제조방법에서 좋은 장점을 가지고 있는 초기 이차전지인 Ni-Cd 전지는 환경상의 문제로 인하여 점차 그 자리를 다른 전지에 내주고 있는 실정이며, Ni-MH 전지를 필두로 하여 리튬 이온전지, 리튬폴리머 전지가 속속 개발되어 상품화 되거나 진행중이다. 이러한 신형 이차전지의 개발러시 현상은 전자 및 반도체 분야의 급속한 발전에 기인하며 특히 셀룰러폰, 노트북 PC, EV(electric vehicle)등의 개발과 크게 결부되어 있다. 고 있는 리튬코발트 전이금속 산화물은 좋은 cycle 특성과 고속 방전 효율을 가지고 있으나 Co가 갖는 비환경성과 높은 가격, 충방전시 고온으로 인한 폭발의 위험성으로 다른 재료로의 대체^[1]가 요구되어지고 있는 실정이다. 현재 상용화되고 있는 양극재료로는 금속 칼코젠화합물보다는 비교적 작동전압이 높은 (~4V) 전이금속산화물이 대부분 이용되고 있으며, 그 대표적인 재료로서 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 등에 대한 성능향상을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다^{[2][3][4]}. 하지만 이들 전이금속

산화물들은 이론용량이 140 ~ 270mAh/g으로 음극 재료에 비해 (Li 금속 : 3861mAh/g, Li_xC_6 :372mAh/g) 상대적으로 낮고 또한 현재의 기술수준으로는 활용가능한 가역용량이 이론용량의 50% 정도에 지나지 않아 전체 전지의 용량은 양극에 의해 결정되고 있는 실정이다. 따라서 보다 고에너지 밀도의 리튬이차전지의 개발을 위해서는 이러한 양극재료의 단점을 개선하기 위한 연구가 선행되어야 하며, 이를 위해서는 보다 큰 용량의 새로운 양극활물질의 개발과 함께 기존 활물질의 이론용량의 최대 활용을 위한 구조적, 전기화학적 특성 및 제조방법의 개선에 관한 연구가 병행되어야 한다. 본 연구에서는 고상법으로 합성한 양극물질의 입자크기에 대한 기초물성과 전기적 성능향상에 대한 연계성을 규명하고자 하였으며 입자크기가 용량에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

2. 실험

2.1 Li-Mn spinel 양극물질 합성

전극활물질(LiMn_2O_4)을 합성하기 위하여 고상합성법을 사용하였다. 출발물질로 Li_2CO_3 (99%, SQM.S.A, 칠레), MnO_2 (99.9%, KINSEI Material, 일본)를 정확한 양론비로 칭량하였다. 출발물질의 입자 크기가 큰 Li_2CO_3 를 MnO_2 와 유사한 크기로 분쇄한 후

ball mill을 이용한 건식혼합, spray dryer를 이용한 과립혼합을 한 후 open되어있는 열처리로를 이용하여 소결하였다. 통상적으로 고상합성 시 850℃에서 72시간이상의 열처리가 필요하다는 보고¹⁾와 비교하여 open하여 열처리하는 방법의 경우 결정화가 더 빨리 진행되었다.

온도의 영향을 관찰하기 위하여 각각 750, 800, 850, 900, 950℃에서 6시간동안 유지하였다.

소결된 입자 중 결정성이 좋은 시료를 선택하여 각각 0, 2, 4, 6, 12, 24시간 분쇄한 후 입자 크기의 영향을 관찰하였다.

2.2 Half cell 제조

양극은 active material : conductor : binder = 70 : 25 : 5로 혼합하여 sheet 형태로 제조하였다. Sheet를 120℃에서 12시간 건조한 후 3×8cm로 잘라 Al foil에 도전성접착제를 이용하여 붙인 후 진공건조기를 사용하여 150℃에서 24시간동안 건조하였다. N₂분위기의 glove box에서 음극은 Li metal foil, 전해액은 EC:EMC=1:2 LiPF₆ 1M을 사용하여 half cell을 제조하였다.

2.3 특성분석

시료의 결정상을 알아보기 위해 X-ray회절분석기(기기명, 회사, 제조국)를 사용하여 2θ=10~80° 범위에서 진행하였고, 미세구조는 전자현미경(기기명), 입도분포를 위해 (), 비표면적은 BET(), 성분분석을 위해 FE-SEM()을 사용하였다. 전기화학적 특성 측정을 위하여 충방전 tester()를 사용하였고 CV 및 임피던스도 측정하였다.

3. 결과

건식혼합법과 과립혼합법으로 합성한 분말 시료를 각 온도별로 합성하였다. fig 1.은 각 혼합에 따른 온도별 결정상을 나타내었다. 건식혼합의 경우 ●로 표시한 MnO₂와 Li이 다량으로 함유되어 있는 monoclinic 구조인 ■로 표시된 Li₂MnO₃의 상이 나타난다. 이는 건식혼합시 Li이 충분히 혼합되지 않고 부분적으로 남아 제 2상이 생성됨을 알 수 있다. 과립혼합 역시 MnO₂의 상이 나타나는데 이는 Li의 손실로 인한 Mn의 반응이 미처 이루어지지 않아 나타난 상이다.

3.1 결정상 및 미세구조

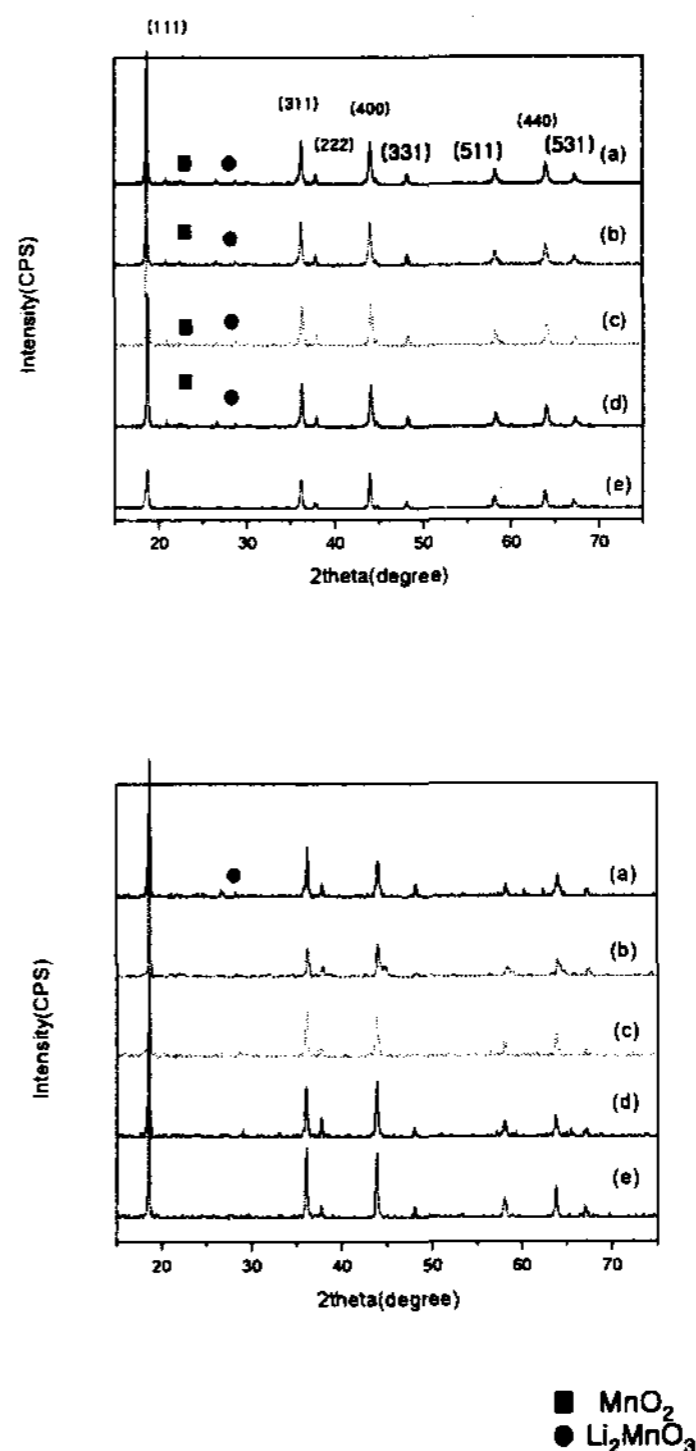


Fig. 1 XRD diffraction patterns (up) 건식혼합, (down) 과립혼합, (a) 750℃, (b) 800℃, (c) 850℃, (d) 900℃, (e) 950℃

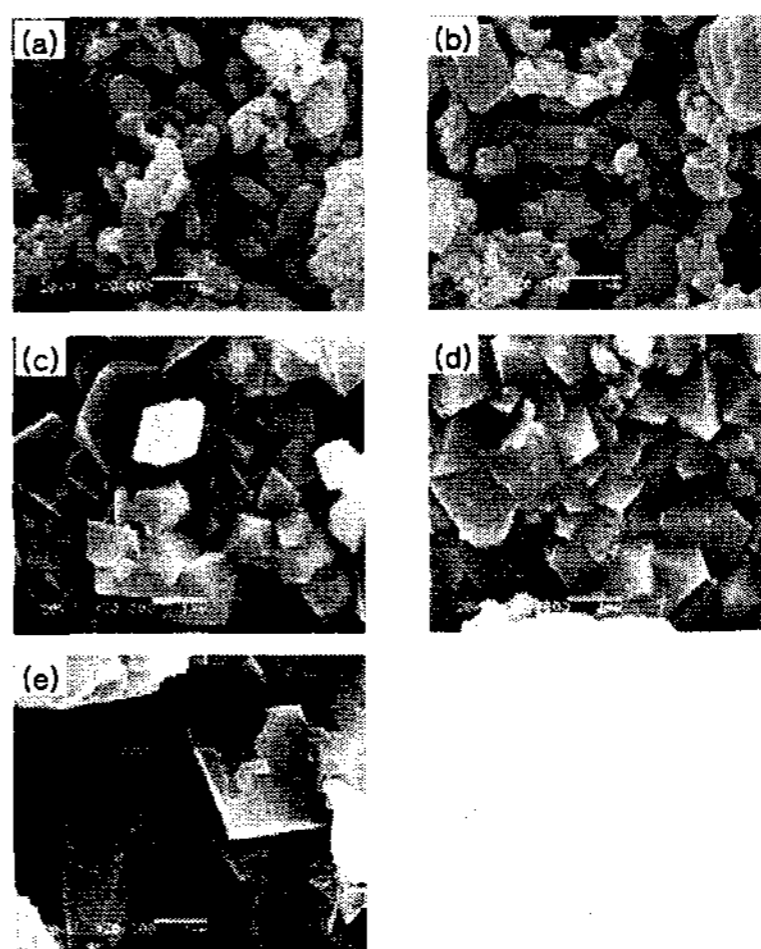


Fig 2. SEM Image(건식혼합)(a)750℃ (b) 800℃ (c)850℃ (d)900℃ (e)950℃

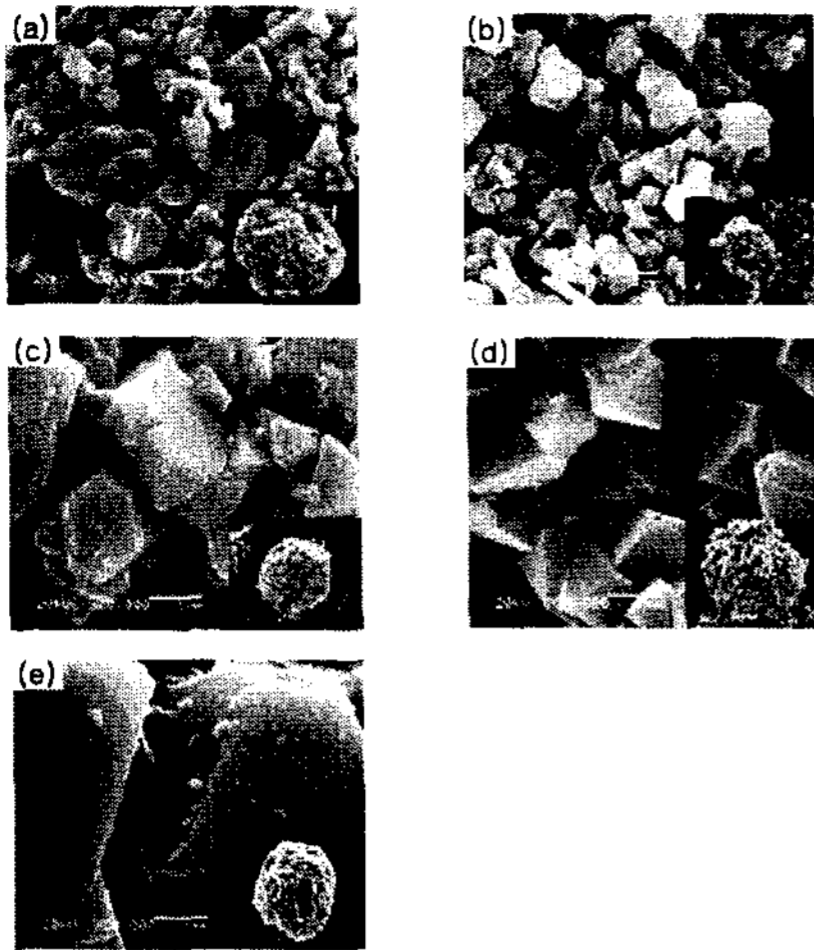


Fig 3. SEM Image(과립혼합)(a)750°C (b) 800°C (c)850°C (d)900°C (e)950°C

3.2 입자크기별 특성

과립혼합 후 850°C에서 6시간 열처리한 시료를 각 시간별(0h, 2h, 4h, 6h, 12h, 24h)로 ball mill 분쇄하였다. Fig 4는 분쇄시간에 따른 입자 크기이다.

다음을 이용하여 half cell 제작 후 용량을 확인하였다. Fig 5는 입자크기별 용량 값이다. 1~4.3V 영역에서 측정한 결과 최종 용량 값에서는 큰 차이가 없었으나 5~10 μ m인 경우 3V, 4V영역 구간에서 평탄구간이 잘 발달하였다.

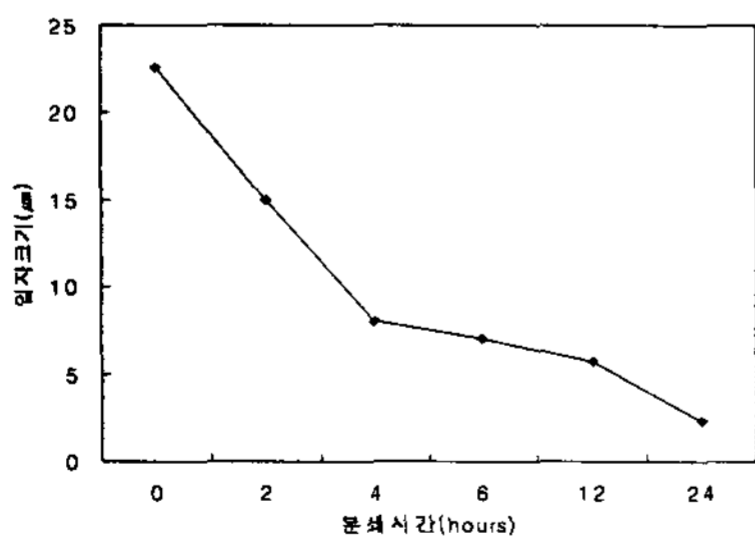


Fig 4. Particle size distribution of LiMn₂O₄

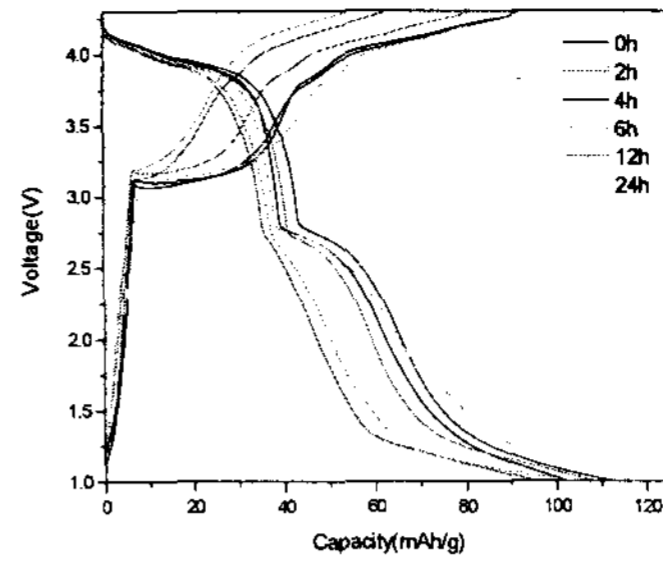


Fig 5. Charge-Discharge curve

Fig 6은 Li=1.006mol으로 excess된 조성을 사용하여 과립혼합 후 850°C에서 6시간동안 열처리하였다. 입도를 5~10 μ m로 조정하여 half cell을 제작한 후 전기적 특성을 측정하였다.

Li이 정량적으로 들어갔을 경우 110mAh/g인데 비해 Li이 excess된 경우 160mAh/g으로 50mAh/g가량 증가됨을 알 수 있다.

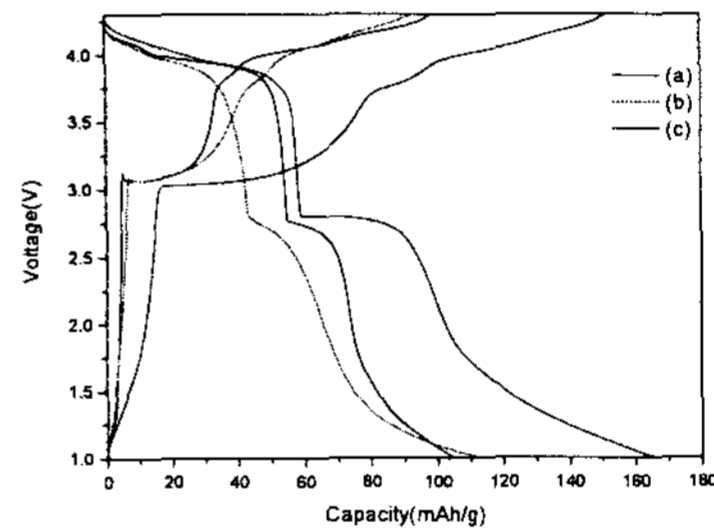


Fig 6. Charge-Discharge curve(850°C)
(a) not handling (b) 5~10 μ m LiMn₂O₄
(c) 5~10 μ m Li_{1.006}Mn₂O₄

4. 결론

전극 양극활물질 중 여러 장점을 가진 LiMn₂O₄을 합성함에 있어 여러 공정을 살펴보고 용량을 비약적으로 증가시킬 수 있는 공정을 설계하고자 하였다. Li의 손실을 예상하여 0.006mol excess한 조성으로 과립 혼합하여 open된 열처리로를 사용해 850°C에서 6시간 열처리하였다. 과립 혼합으로 인한 거대화된 입자를 5~10 μ m사이의 조정하여 전기적 특성을 측정하였다. 공정을 제어하지 않은 시료에 비해 용량이 50mAh/g가량 증가하였으며 평탄영역도 좋게 나타났다.

후 기

본 연구는 부품소재기술개발사업과제의 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] D. Rahner, J. Power Sources, 81, 358 (1999)
- [2] F. Orsini, A. Du Pasquier, B. Beaudouin, J. M. Trentin, M. Langenhuizen, E. De Beer and P. Notten, J. Power Sources, 81, 918 (1999)
- [3] Young-il Jang, Biying Huang, Yet-Ming Chiang, and Donald R. Sadoway, Electrochem. Solid-State Lett. 1(1998) 13
- [4] F. Orsini, A. Du Pasquier, B. Beaudouin, J. M. Tarascon, M. Trentin, M. Langenhuizen, E. De Beer and P. Notten, J. Power Sources, 76, 19 (1998)