

5 V급 고전압 양극 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Spinel의 제조와 전기화학적 특성에 관한 연구

전상훈[†] · 오시형 · 이병조 · 조원일 · 조병원^{*}

한국과학기술연구원 이차전지 연구센터

(2005년 11월 7일 접수 : 2005년 11월 17일 채택)

Electrochemical Characteristics of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Spinel as 5 V Class Cathode Material for Lithium Secondary Batteries

Sang Hoon Jeon[†], Si Hyoung Oh, Byung Jo Lee, Won Il Cho, and Byung Won Cho

Battery Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea

(Received November 7, 2005 : Accepted November 17, 2005)

초 록

차세대 5V급 양극활물질로 각광받고 있는 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 는 기존의 LiMn_2O_4 spinel 물질의 Mn^{3+} 을 Ni^{2+} 으로 치환하여 5V 영역에서 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 산화/환원 반응이 가능하게 한 물질이다. 기존의 LiMn_2O_4 는 낮은 초기 용량과 충·방전에 따른 빠른 용량감소를 보이는 단점을 가지고 있어 이 문제를 극복하기 위해 Mn의 일부를 다른 금속으로 치환하여 $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($M=\text{Cr, Al, Ni, Fe, Co, Cu, Ga}$)을 만드는 방법이 활발히 연구되고 있다. 본 연구에서는 기계 화학적 합성법을 이용하여 합성한 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 전기화학적 특성에 대해 연구하였다. 이 물질은 기존의 LiMn_2O_4 보다 에너지 밀도가 높으며 저가 및 친환경성 등으로 앞으로 HEV 등에서 그 활용성이 크게 기대된다. 불밀을 이용하여 여러 가지 조건(출발물질 조건, 불밀조건, 열처리조건 등)에서 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 를 합성한 결과 기계화학적 방법으로는 Ni^{2+} 가 Mn^{3+} 를 완전히 치환하지 못하여 4.0~4.1 V의 전압에서 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 의 산화/환원과 관련된 peak가 발생하였다. Ni 원료 물질로써 수산화 물질을 사용하고 열처리 온도를 800°C로 하였을 때 최상의 성능을 나타내었다.

Abstract : Recently, many researches on the high-voltage 5 V class cathode material have focused on $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, where Mn^{3+} in the existing LiMn_2O_4 ($\text{Li}[\text{Mn}^{3+}][\text{Mn}^{4+}]\text{O}_4$) is replaced by Ni^{2+} ($\text{Li}[\text{Ni}^{2+}]_{0.5}[\text{Mn}^{4+}]_{1.5}\text{O}_4$) in order to utilize $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ redox reaction in the 5V region. The partial substitution of Mn in LiMn_2O_4 for other transition metal element, $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($M=\text{Cr, Al, Ni, Fe, Co, Cu, Ga}$ etc) is known as a good solution to overcome the problems associated with LiMn_2O_4 like the gradual capacity fading. In this study, we synthesized $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ through a mechanochemical process and investigated its morphological, crystallographic and electrochemical characteristics. The results showed that 4 V peaks had been found in the cyclic voltammograms of the synthesized powders due to the existence of Mn^{3+} from the incomplete substitution of Ni^{2+} for Mn^{3+} implying that the mechanochemical activation alone was not good enough to synthesize an exact stoichiometric compound of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. The synthetic condition of mechanochemical process, such as type of starting materials, ball-mill and calcination condition was optimized for the best electrochemical performance.

Keywords : $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 5V cathode, Ball-mill, Mechanochemical process.

1. 서 론

리튬이온이차전지는 현재 휴대용 전자 제품 등에 쓰이는 고성능 에너지 공급원으로써 그 중요성이 부각되고 있다. 리튬이온이차전지에 사용되는 대표적인 양극재료에는 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 등이 있으나, 그 중 LiCoO_2 만이 현재 상용

화되고 있다. 그러나 Co의 수급과 가격, 환경 문제로 이를 대체하기 위해 최근에 여러 가지 재료들이 연구되고 있으며, 그 중 가장 유망한 것은 안전성과 낮은 가격, 높은 가용전압, 환경 친화적인 면에서 강점을 갖고 있는 LiMn_2O_4 이다.¹⁾ 하지만 전기화학적 특성면에 있어서는 아직 낮은 에너지 밀도와 충·방전 사이클에 따른 특성열화 같은 문제점을 안고 있다.^{2,3)} 게다가 Jahn-Teller distortion에 의한 상변화, 스피넬 격자 부피의 변화에 따른 구조 붕괴, 스피넬 용해에 의한 활물질 손실등과 같은

[†]E-mail: takefive1@kist.re.kr

문제로 사이클 안정성이 나쁘기 때문에 상용화에 많은 어려움을 겪고 있다. 이러한 단점을 극복하여 안정화된 양극활물질을 개발하기 위해 스피넬 구조를 가진 LiMn_2O_4 의 Mn 대신 다른 전이금속을 치환하여 $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($M=\text{Cr, Al, Ni, Fe, Co, Cu, Ga}$)에 대한 연구가 현재 여러 연구자들에 의해 활발히 진행 중이다.^{4,5)}

이중 Ni을 치환한 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 양극재료는 5 V급 이차전지를 가능하게 하여 활발한 연구가 진행되고 있다. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 양극재료는 LiMn_2O_4 와 같이 스피넬 구조를 가지고 있으며, $\text{LiNi}_x^{2+}\text{Mn}_{1-2x}^{3+}\text{Mn}_{1+x}^{4+}\text{O}_4$ 로 나타낼 수 있다. 여기서 Ni^{2+} 이온의 양이 증가함에 따라 Mn^{3+} 이온과 치환되면서, Mn^{3+} 에 의한 용량감소 요인을 줄인다. 뿐만 아니라 4.7 V 전압의 영역에서 Ni은 산화/환원 반응으로 전자가 이동하면서 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 로 변하게 되고 이 반응에 의해서 고전압 영역에서 안정된 Li 이온의 삽입/탈리를 가능하게 한다.

본 연구에서는 고전압 전지 특성을 가지는 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 를 기계 화학적 합성법을 이용하여 제조하여, 출발물질, 하소 온도에 따른 전기화학적 특성을 실험하였다. 전기화학적 성능을 개선하기 위해 Ni이 치환된 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 결정구조 및 전기화학적 특성 변화를 연구하였다.

2. 실험 방법

양극활물질 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 기계화학적 합성법으로 합성하기 위해 높은 기계적 에너지를 가하면서 분말을 밀링 할 수 있는 planetary ball mill을 이용하였다. 리튬 원료로는 Li_2CO_3 (Aldrich, 99+%)를 망간 원료로는 MnO_2 (Aldrich, 58.0% Mn), 니켈 출발물질로는 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Aldrich, 63.0% Ni)를 각각 일정한 비율로(Li:Ni:Mn=1:0.5:1.5) 분말을 만들었다. 볼과 분말의 비율은 5:1로 하여 상온에서 2~6시간 동안 400~500 rpm의 속도로 합성하였다. 만들어진 합성분말을 공기 및 산소 분위기에서 적절한 온도로 열처리 하여 스피넬 구조의 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 를 합성하였는데 분체의 결정상, 표면형상 등이 이러한 제조공정에 민감하게 좌우될 수 있다. 전자와 리튬이온간의 이동속도가 다르기 때문에 입자간의 이동속도를 빠르게 하기 위해 acetylene black 같은 도전성 물질을 첨가하였으며, 충·방전 시 리튬이온의 삽입/탈리에 따른 격자의 수축과 팽창에 의한 부피변화를 견디고 활물질과 도전재 사이의 결합을 유지하기 위한 결합제로서 PVDF(5wt.% in NMP)를 사용하였다. 양극활물질과 도전재와 결합제를 특정 비율로 슬러리 형태로 혼합하여 Al foil 위에 코팅하여 극판을 제조하였다. 이에 roll-press로 처음 두께의 30%정도로 압착한 다음(c.a. 5 mg/cm²) 진공 오븐에서 80°C, 24시간 동안 건조하여 사용하였다. 분말합성과정 및 전체적인 실험절차를 Fig. 1에 나타내었다.

전기 화학적 특성을 분석하기 위해서 dry room에서 밀봉 조립한 half cell을 이용하였다. 분리막으로 PP(poly-propylene) film을 사용하였으며, 음극으로 리튬 금속 호일(foil)을 사용하였다. 전해질로는 1 M의 LiPF_6 염이 용해된 EC:EMC:DMC=1:1:1 고순도 유기전해질을 사용하였다. 충·방전율은 C/2 rate (IC=148 mA/g), cut-off voltage는 3.5~5.0 V, 전류밀도 0.37 mA/cm²(혹은 0.074 mA/mg)에서 실시하였다. 양극활물질의 형상 및 구조적 특성은 XRD, SEM 및 열 분석을 통하여 분석하였다. 합성한 파우더의 결정상을 확인하기 위해 XRD (D/MAX-IIA, RIGAKU/JAPAN)를 이용하여 회절 분석하였다. Cu-

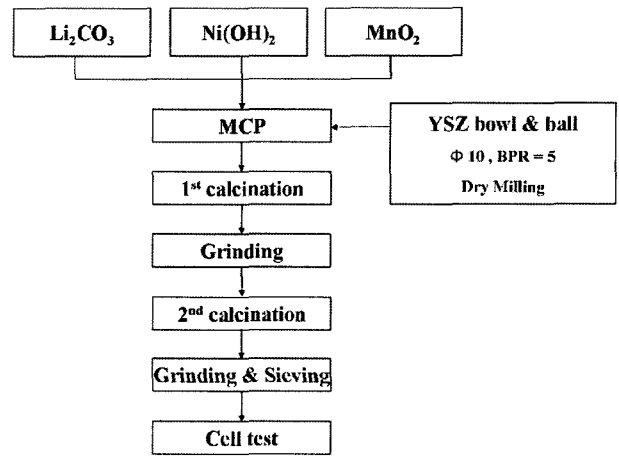


Fig. 1. Flow chart for the synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

$K_{\alpha 1}$ 를 타겟으로 하고, 회절조건은 $2\theta=3\sim 90$ deg. 범위에서 실험하였으며, scan speed는 10 deg./min., scan step은 0.02 deg.로 하였다. 표면형상의 특성은 SEM (Hitach, S-4300, Japan)을 이용하여 분석하였으며, 열 분석은(NETZSCH STA 409EP)를 사용하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 분말의 특성 분석

3.1.1. 열 분석

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 합성을 위한 원료물질의 하소 온도는 TG (thermogravimetry)/DSC(Differential Scanning Calorimetry) 분석 결과로 결정하였다. Fig. 2는 상온에서 1000°C까지 TG/DSC 분석한 결과이다. 270°C와 550°C, 650°C 부근에서 급격한 무게변화가 일어나며 온도가 올라갈수록 용량이 지속적으로 감소하는 것을 알 수 있다. 270°C 부근의 무게감소는 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 가 NiO로 열분해 되는 과정을 나타내고 550°C 부근은 MnO_2 의 열분해, 650°C 부근의 무게감소는 Li_2CO_3 가 열분해 되어 Li_2O 로 되는 과정을 나타낸다고 생각된다. 이와 같은 결과를 바탕으로 최종 하소 온도를 700°C 이상으로 결정하는 것이 바람직함을 알 수 있었다.

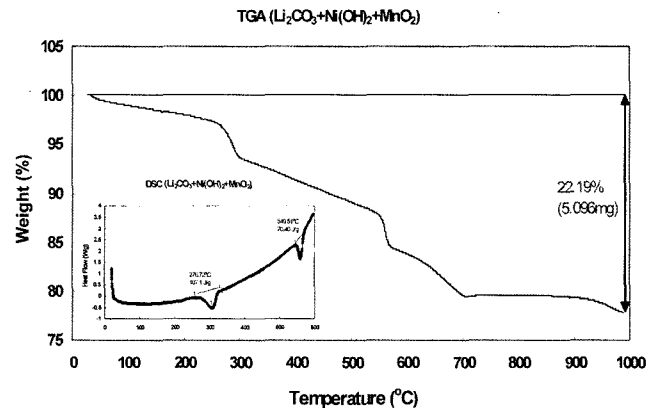


Fig. 2. TG/DSC curves of the mixed powder of the starting materials.

3.1.2. 표면형상 분석

Fig. 3은 니켈의 출발 물질별로 불밀한 분말을 각각 600°C에서부터 900°C까지 열처리한 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 분말의 SEM사진이다. 양극 활물질의 입자 크기, 결정도 및 형상은 리튬 이온의 삽입/탈리에 영향을 주는 중요한 특성이므로 SEM을 이용하여 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 분말을 관찰하였다. 온도 600~900°C에서 하소된 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 시료들은 미세 입자와 큰 입자들의 혼합구성으로 이루어져있다. 600°C와 700°C에서는 둥근 형상을 보이다가 800°C와 900°C에선 각진 구조가 관찰되었다. SEM 사진으로도 하소 온도가 증가할수록 결정성이 증가되었다는 것을 알 수 있다. 온도가 증가함에 따라 입자가 성장하고 그들의 크

기가 더 균일해진다. 800°C와 900°C에서 하소된 시료들은 비교적 균일한 크기를 갖는 입자들을 갖는다. 800°C에서 하소된 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 시료가 가장 큰 방전용량을 가졌다. 그 이유는 800°C에서 합성된 시료의 우수한 결정성, 비교적 균일한 크기를 갖는 입자와 관련이 있는 것으로 생각된다.

3.1.3. 구조분석

Fig. 4(a)는 NiO와 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 를 출발물질로 하고 planetary ball mill 한 분말과 600°C에서 하소한 분말의 XRD 분석 자료이며, Fig. 4(b) 하소 온도에 따른 XRD 자료이다. 앞에서 SEM 사진에서도 확인 하였듯이 하소 온도가 높고 니켈의 출발 물질이 NiO보다 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 가 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 스핀넬 구조에

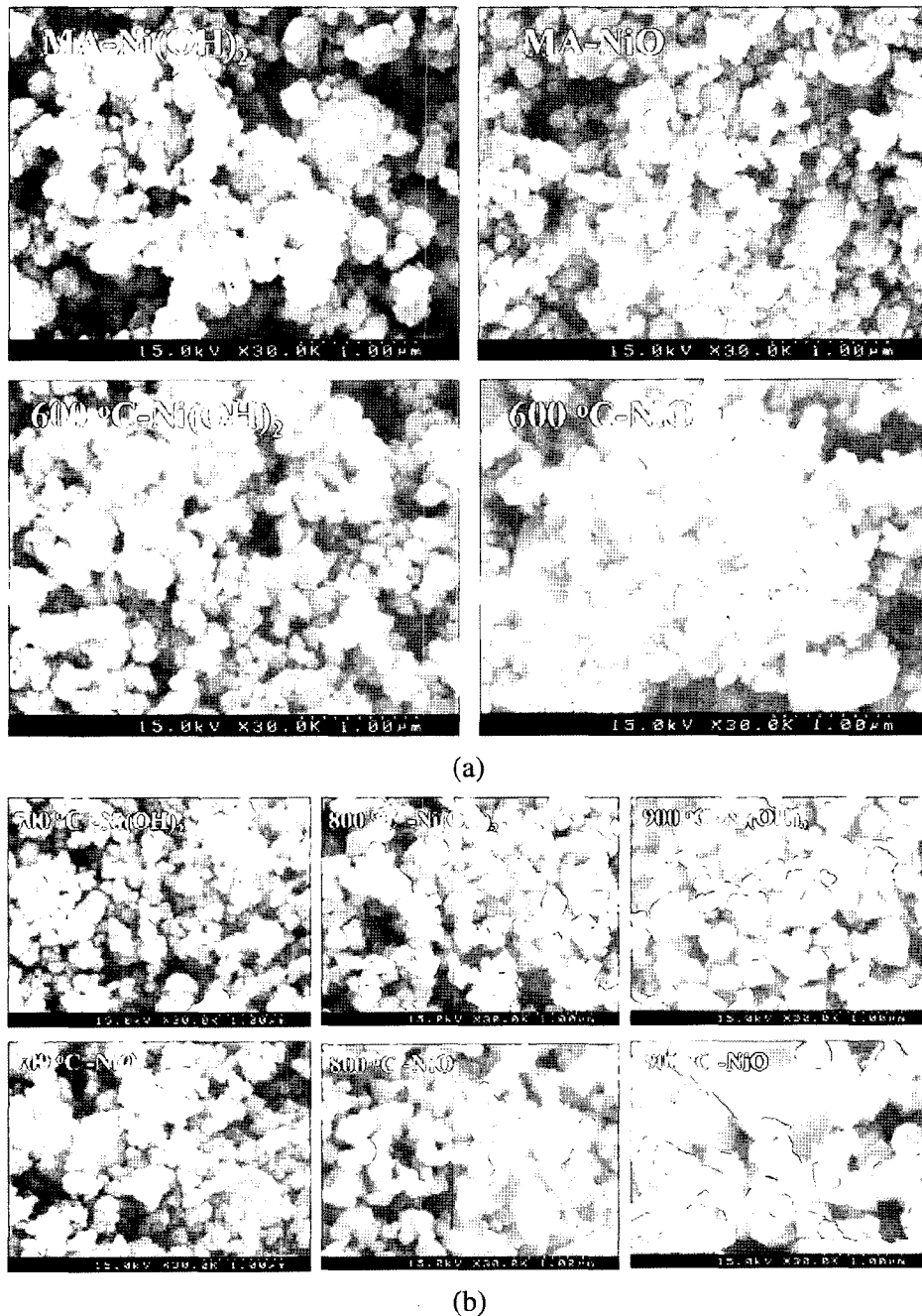


Fig. 3. Scanning electron micrographs of powder heat treated at different temperature for 6 hrs : (a) as ball-milled and after 600°C (b) after 700~900°C.

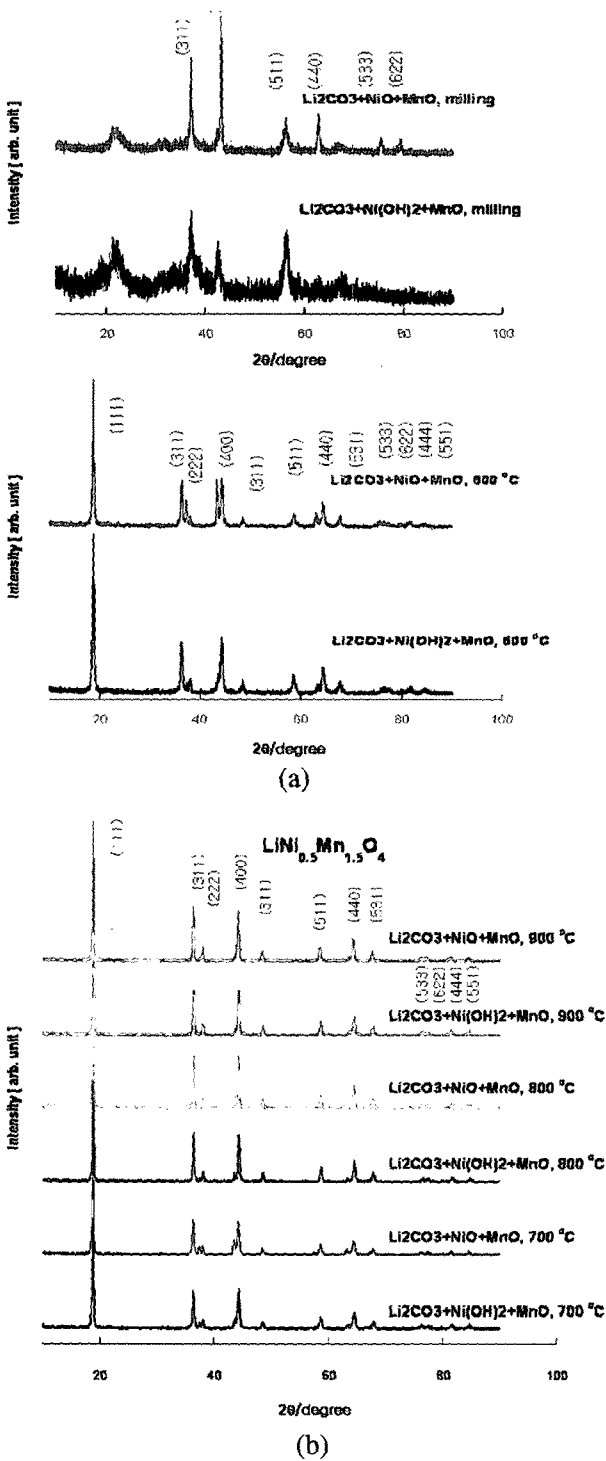


Fig. 4. XRD patterns of the synthesized $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ powders.

해당하는 XRD peak이 잘 발달되어 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. 600°C와 700°C에서 하소한 분말의 경우 불순물 peak이 관찰 되는 것으로 보아 완전한 스피넬 구조가 이루어지지 않았다고 할 수 있다. 반면에 고온에서 하소한 분말의 경우 불순물 peak가 관찰되지 않았다. 이는 열 처리 중 입자가 성장하면서 결정화가 일어나 보다 잘 발달된 스피넬 구조가 형성되었기 때문이다.

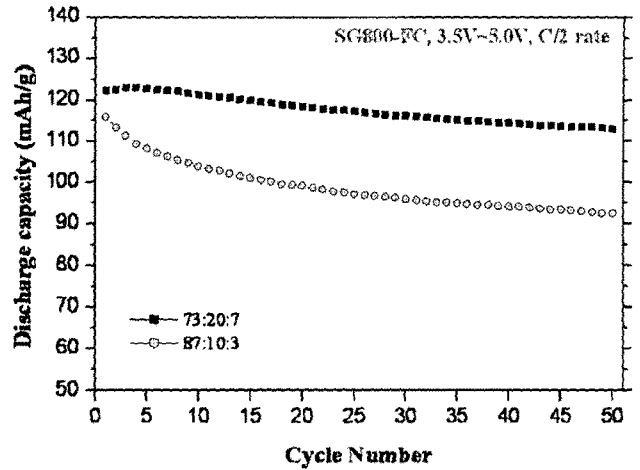


Fig. 5. Cyclic performance of synthesized $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ depending on the amount of the added conductor.

3.2. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 전기화학적 특성 분석

3.2.1. 도전재의 영향

스피넬 구조를 가지는 화합물은 다른 구조에 비해 전기 전도도가 낮기 때문에 전극 내에서 효율적인 전자 이동 통로를 형성하기 위해 과량의 도전재를 첨가하게 된다. 이런 전자 이동통로의 형성은 양극활물질에서 리튬 이온이 삽입/탈리 될 때 소모/발생되는 전자의 원활한 움직임을 보장한다. 전자의 원활한 흐름에 필요한 도전재의 양을 알아보기 위해 카본재료의 비율을 변화시켜서 전지의 성능을 실험하였다. Fig. 5에 첨가된 도전재 양에 따른 전지 성능의 관계를 나타내었다. 그림에서 보듯이 도전재의 양이 20%일 때가 10%일 때 보다 더 우수한 전기화학적 특성을 나타내었는데 이는 도전재를 충분히 첨가함으로써 인해 입자들간의 접촉이 충분히 이루어져 전자의 전도에 기여한 것으로 생각된다.

3.2.2. 충방전 특성

3.2.2.1. 순환 전압 전류 측정(Cyclic Voltammogram)

Fig. 6은 순환 전압 전류 측정을 통해 3.5~5.0 V까지의 전위 영역에서 0.02 mV/s의 주사속도로 측정하였다. 전기화학 반응으로 인한 산화/환원의 위치 및 peak 등을 조사하였다. 4.0~4.1 V

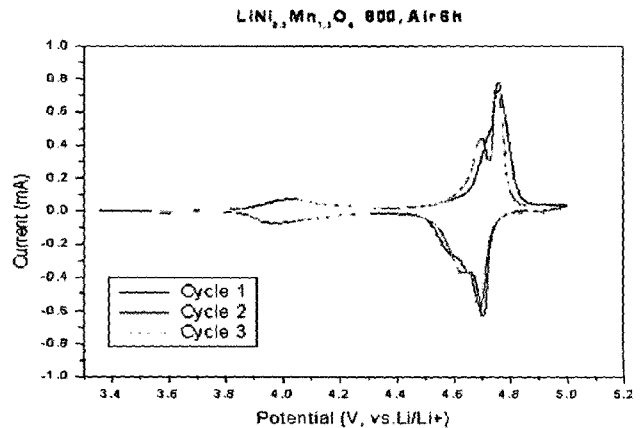
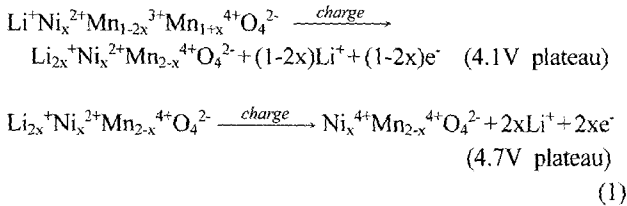


Fig. 6. Cyclic voltammograms for the second cycle of the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ calcined at 800°C.

영역에서는 Ni²⁺이온이 모든 Mn³⁺이온을 치환하고 4.7~4.8 V 영역에서 Ni²⁺가 Ni⁴⁺로 산화반응을 하면서 고전압에서도 리튬이온의 삽입/탈리가 가능하게 되었다.⁶⁾ 식 (1)에서 와 같이 0.5 몰의 Ni²⁺가 치환될 경우 이론적으로는 Mn³⁺는 존재 하지 않게 되므로 4 V 영역에서는 산화·환원 peak이 나타나지 않게 된다. 그러나 실제 실험에서는 4 V 영역에서 peak이 관찰되었다. 불완전한 합성과 고온에서의 열처리로 인한 산소결함으로 불순물이 발생해 스피넬 구조내부에 잔재해 있는 Mn³⁺가 산화/환원 반응을 한 것을 알 수 있다.



3.2.2.2. 충방전 특성

Fig. 7은 700~900°C에서 합성된 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 시료에 대한 방전용량의 사이클 특성이다. 실험결과 Ni출발 물질로써 Ni(OH)₂를 사용한 경우가 NiO를 사용한 경우보다 더 큰방전용량을 나타내었으며, 열처리 조건에서 800°C일 때 가장 우수한 성능을 나타내었다. 앞서 SEM, XRD 분석에서도 Ni(OH)₂을

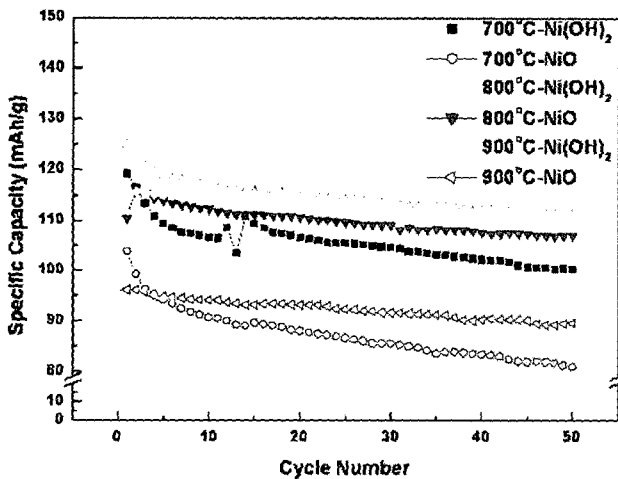


Fig. 7. Cyclic performance of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ synthesized with various conditions cycled between 3.5~5.0 V at 0.5C rate.

출발물질로 하여 800°C에서 합성한 분말이 가장 뛰어난 특성을 보였는데, 충·방전 특성 실험결과와 잘 일치함을 알 수 있었다.

4. 결 론

차세대 5 V급 양극활물질로 각광받고 있는 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄는 기존의 LiMn₂O₄ spinel 물질의 Mn³⁺을 Ni²⁺으로 치환하여 5 V 영역에서 Ni²⁺/Ni⁴⁺ 산화/환원 반응이 가능하게 한 물질이다. 따라서 이 물질은 기존의 LiMn₂O₄보다 에너지 밀도가 높으며 저가 및 친환경성 등으로 앞으로 HEV 등에서 그 활용성이 크게 기대된다. 본 연구에서는 불밀을 이용한 방법으로 여러 가지 조건(출발물질 조건, 불밀조건, 열처리조건 등)에서 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄을 합성하였으며 최상의 성능을 나타내는 합성조건을 도출하였다.

감사의 글

본 논문은 산업자원부 핵심기술개발사업의 연구비에 의해 지원되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. M. Wakihara, G. Li, and H. Ikuta, "Cathode Active Materials with a Three-dimensional Spinel Framework", pp. 26-47, in *Lithium Ion Batteries*, Ed. by M. Wakihara and O. Yamamoto, Wiley-VchVerlag GmbH, Weinheim (1998).
2. Y. Xia, Y. Zhou, and M. Yoshio, "Capacity Fading on Cycling of 4 V Li/LiMn₂O₄ Cells", *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2593 (1997).
3. D. H. Jang, J. Y. Shin, and S. M. Oh, "Dissolution of Spinel Oxides and Capacity Losses in 4V Li/Li_xMn₂O₄ Batteries", *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2204 (1996).
4. K. Amine, H. Tukamoto, H. Yasuda, and Y. Fujia, "A New Three-Volt Spinel Li_{1+x}Mn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ for Secondary Lithium Batteries", *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1607 (1996).
5. Qiming Zhong, Arman Bonakdarpour, Meijie Zhang, Yuan Gao, and J. R. Dahn, "Synthesis and Electrochemistry of LiNi_xMn_{2-x}O₄", *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 205 (1997).
6. W. S. Eom, Y. K. Kim, W. I. Cho, and H. Jang, "Improvement of Structure and Electrochemical Properties of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ for High Voltage Class Cathode Material by Cr Substitution", *J. Korean Electrochemical Society*, **8**, 2 (2005).