

전기방사법을 이용한 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 나노 섬유의 합성 및 전기화학적 특성

강충수¹, 손종태^{1,a}

¹ 충주대학교 나노고분자공학과

Synthesis and Electrochemical Properties of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ Nanowire by the Electrospinning Method

Chung-Soo Kang¹ and Jong-Tae Son^{1,a}

¹ Department of Nano-Polymer Science & Engineering, Chungju National University,
Chungju 380-702, Korea

(Received August 22, 2011; Revised September 9, 2011; Accepted September 22, 2011)

Abstract: Nano-fibers of the $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ electrode were synthesized from a metal oxide precursor using the electrospun method. The XRD patterns of all prepared powders showed a hexagonal α - NaFeO_2 structure (space group: $R\bar{3}m$, 166). Scanning electron microscopy showed that all the synthesized samples were comprised of nanofibers with a size of 100~800 nm. Among the samples tested, the calcined $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ nanowires in oxygen heating atmosphere showed a high charge and discharge capacity of 239.22 and 172.81 mAhg^{-1} at the 1st cycle, respectively. In addition, the charge transfer resistance was also improved significantly compared to the other samples.

Keywords: $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$, Nanowire, Electrospinning, Nano Cathode materials

1. 서 론

$\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 는 LiCoO_2 에 비교해 좋은 열적 안정성과 고용량으로 리튬 이차전지 시장에서 기존 물질을 대체할 양극소재로 떠오르고 있다 [1,2].

반면에, 최근 정제되고 있는 소형 리튬 시장 대신 떠오르는 HEV (hybrid electric vehicle), EV (electric vehicle)와 같은 빠른 충·방전 특성이 요구되는 대형 이차전지 시장에 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 가 적용되기에는 낮은 고용특성 (rate capability) 으로 인한 한계가 있다 [3,4]. $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 의 낮은 고용 특성은

Li^+ 이온의 느린 고상 확산에 의한 것이다. 이를 해결하기 위한 방안으로 나노 물질의 적용이 필요하다 [5-7].

따라서 전기 방사법은 고용 특성을 해결하기 위한 최선의 방법 중 하나이다 [8-10]. 전기 방사법은 효과적으로 서브마이크로미터 (submicrometer)에서 나노미터 (nanometer) 단위까지의 직경을 가지는 매우 가는 섬유를 형성할 수 있는 방법이며, 이를 통해 제작된 나노섬유 (nanofibers)는 높은 표면적을 가짐으로써 기존 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 가 가지는 고용 특성 문제에 적용될 수 있다 [11]. 하지만 전기방사는 기본적으로 고분자 산업에 응용되고 있는 기술로써, 이차전지용 분리막, 음극물질 혹은 결합제를 전기방사로 합성한

a. Corresponding author: jt1234@cjnu.ac.kr

연구 결과는 많지만 [12-14], 리튬 이온 이차전지용 양극물질을 전기 방사법을 통해 합성하는 선행 연구는 많이 이루어져 있지 않다.

본 연구에서는 나노화를 통하여 기존의 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 에 비하여 향상된 전기화학적 특성을 얻는 것을 목표로 하였으며, 졸·겔 전구체 (sol-gel precursor)를 만든 후 이를 전기방사를 통해 나노 사이즈의 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 를 준비하고, 이를 각기 다른 분위기에서 열처리를 시행한 후 구조 분석 및 표면 분석, 그리고 전기화학적 특성을 종합적으로 분석하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 졸·겔법을 통해 전구체를 만든 후 전기방사법을 통해 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 나노 섬유를 제조하였다. 실험 변수를 열처리 조건으로 하기 위하여, 출발 물질 및 전기 방사 조건을 동일하게 실시되었다. 원료물질은 PVP (Sigma-Aldrich, 99.5%), 증류수, LiNO_3 (Sigma-Aldrich, 99.5%), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99.5%), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99.5%), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99.5%)를 사용하였다. 먼저 조성비에 맞추어 각각의 원료 물질들을 증류수에 용해시켜 수용액을 제조하였다. 제조된 수용액을 800 rpm으로 24시간 동안 교반하며 점도를 높였다. 제조된 용액은 0.7~1.0 Pa·s 부근의 점도를 가진다. 제조된 점성 수용액을 전기방사용 모세주사관 (capillary)에 주입한다. 콜렉터로는 스테인레스 합금을 사용하였으며, 적용 전압은 15~25 kV의 범위로 하여 방사하였다. 방사된 나노섬유를 12시간 동안 100°C로 건조한 뒤 분쇄 (grinding) 시킨 후 시료를 air와 oxygen (flow rate: 200 Sccm) 분위기에서 각각 500°C에서 5시간 열처리 한 후 그대로 700°C까지 승온하여 10시간 동안 열처리를 시행하였다. 제조된 분말의 결정구조와 결정성 확인을 위해 XRD (x-ray diffraction, Rigaku-2000)를 통해 확인하였다. 또한, 나노 섬유의 직경 및 형태는 비디오스코프 (videoscope, Somatech Vision)와 SEM (scanning electron microscope, Quanta 400)을 사용하여 확인하였다.

전기화학적 특성 측정을 위한 전극을 제조하기 위하여 양극 활물질은 0.08 g의 시료와 도전재 역할을 하는 0.01 g의 super P black (MMM carbon Co.), 결합제 역할을 하는 polyvinyl difluoride (Aldrich)를 8 : 1 : 1의 중량비 (wt%)로 혼합하여 용매인 N -

methyl - 2 - pyrrolidone 1 ml에 섞어 슬러리 (slurry)를 제조하였다. 준비된 슬러리를 마노 유발을 이용하여 균일하게 믹싱 (mixing)하였다. 이후, 20 μm 의 두께를 가지는 Al foil 위에 닥터 블레이드 (Dr. Blade)를 통하여 코팅하고, 130°C에서 4시간 동안 건조하였다. 셀 제작을 위해 음극으로는 리튬 호일을 사용하였으며, polypropylene 막을 분리막 (separator)으로 사용하고, 전해액은 ethylene carbonate/dimethyl carbonate (부피비 1 : 1) 용매에 1 M의 LiPF_6 가 용해되어 있는 것을 사용하였다. 전기화학적 특성 측정을 위한 셀 (2016 type)은 아르곤 기체가 채워진 진공 글러브 박스 (glove box) 안에서 전지 제조 공정에 따라 제조하였다. 제조된 코인 셀은 전기화학적 특성을 측정하기 위하여 3.0 V에서 4.5 V까지 실온에서 0.5 C (85 mA/g^{-1})로 WonAtech社의 갈바노스태틱 (galvanostatic) 충·방전기 (charge - discharge test system)을 이용하여 충·방전 용량이 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

전기방사를 통해 합성된 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 나노 섬유의 X - 선 회절 분석결과를 그림 1에 나타내었다.

모든 회절 피크는 $\alpha - \text{NaFeO}_2$ 구조를 바탕으로 분석되었다. 측정 결과에 의하면 각각 air와 O_2 분위기에서 합성된 물질은 전형적인 hexagonal 층상구조를 보여주며, 또한, (006) / (102), (018) / (110) 면이 잘 분리되어 나타났으며, 이는 고결정성임을 반영하는 것으로 기존 연구에 보고되어 있다.

Table 1. Lattice parameter of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ nano-fibers.

Oxygen calcined $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ nanofibers		
Parameter	value	error
a - axis	2.8567 Å	0.0001 Å
c - axis	14.2264 Å	0.0006 Å
cell volume	100.5426 Å ³	0.0066 Å ³
Air calcined $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ nanofibers		
Parameter	value	error
a - axis	2.8611 Å	0.0002 Å
c - axis	14.1964 Å	0.0007 Å
cell volume	100.6431 Å ³	0.0113 Å ³

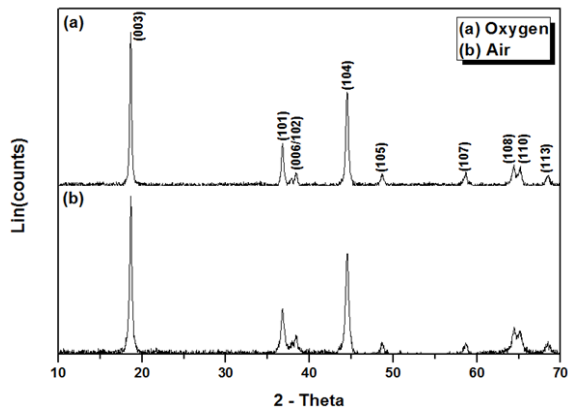


Fig. 1. XRD patterns of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ nano-fibers.

본 연구에서 (003)/(104)의 값이 air 분위기에서 열처리한 경우 1.69, oxygen 분위기에서 열처리한 경우 1.62로 유사하게 나타났으나, (006)/(102), (018)/(110) 면의 경우 oxygen 분위기에서 열처리한 데이터가 더 잘 분리된 모습을 나타낸다. 세밀한 관측을 위해 격자상수 (lattice parameter) 값을 계산하였다 (표 1). 각각의 격자상수 값은 oxygen 분위기 열처리 시료의 경우 $a = b = 2.8567 \text{ \AA}$, $c = 14.2264 \text{ \AA}$, $V = 100.5426 \text{ \AA}^3$ 이며, Air 분위기 열처리 시료는 $a = b = 2.8611 \text{ \AA}$, $c = 14.1964 \text{ \AA}$, $V = 100.6431 \text{ \AA}^3$ 로 나타났다. oxygen 분위기에서 열처리한 경우 전체 부피가 air 분위기에서 열처리한 경우에 비해 감소하였는데, 이는 Mn이 oxygen 분위기에서 열처리될 경우 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 내부에서 산화성 분위기로 인해 Mn^{3+} 이 Mn^{4+} 로 산화되는 경향이 air에서 열처리할 경우보다 높아짐으로써 나타나는 현상으로 해석된다.

이로 인해 Mn^{4+} 이온이 구조적 안정성에 Mn^{3+} 이온보다 상대적으로 더 크게 기여함으로써 리튬 이온의 삽입 (intercalation)과 탈리 (deintercalation) 반응 시 구조적 안정성이 확보되어 가역적 용량을 더욱 높게할 것으로 예상할 수 있다 [15].

그림 2와 3은 전기방사로 합성된 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 나노 섬유질의 비디오현미경과 SEM 이미지를 나타낸다. 비디오현미경 이미지는 전기방사 후 관측된 것으로서, 동일한 출발 물질과 같은 전압 조건을 인가하였기 때문에 현미경 상 큰 차이는 나타내지 않는다. Air 분위기에서 합성된 경우 섬유상을 나타내지 못하며, oxygen 분위기에서 열처리한 경우 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 의

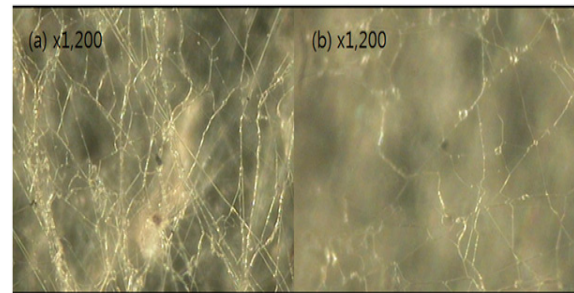


Fig. 2. Videoscope image of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ nano-fibers after electrospinning: (a) oxygen, (b) air.

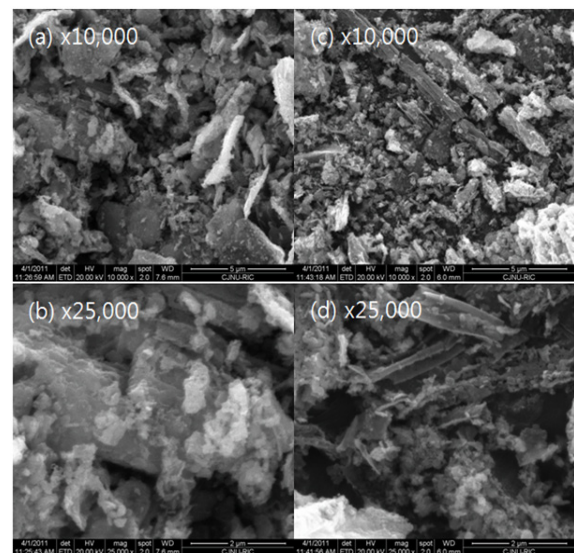


Fig. 3. SEM image of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ nano-fibers after being calcined at 700°C : (a) and (b) air, (c) and (d) oxygen.

나노 섬유상이 관측된다. 이는 air 분위기 열처리 시 방사된 나노 물질이 고온에서 표면적을 줄이기 위하여 응집된 것으로 보이며, oxygen 분위기의 경우 oxygen이 flowing되며 각 섬유의 응집을 억제한 결과로 사료되나, 해당 결과의 명확한 해석은 어려우며 추후 추가적 연구가 필요할 것으로 판단된다.

Oxygen 분위기에서 열처리하여 나타난 나노섬유는 100 nm에서 800 nm의 직경을 가지며, 상기 결과는 섬유가 가지는 높은 표면적으로 인하여 리튬 이온이 이동할 수 있는 통로는 많아지게 되며, 이는 전기화학적 특성에 향상을 가져다 줄 것으로 예상된다.

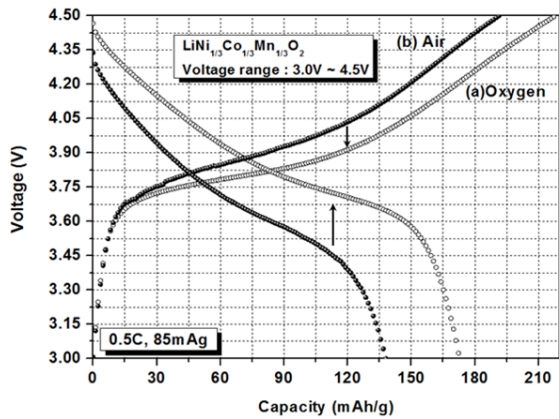


Fig. 4. Initial charge-discharge curves of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ nano-fibers.

전기방사법을 통해 만들어진 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 양극 활물질의 초기 충·방전 용량은 상온에서 3.0 V에서 4.5 V까지 0.5 C (85 mA/g^{-1} 기준)로 측정되었으며, 해당 그래프를 그림 4에 나타내었다.

Air 분위기 열처리 시료의 경우, 충전 시 191.49 mAh/g, 방전 시 138.11 mAh/g의 용량으로 비가역 용량이 53.38 mAh/g로 쿨롱효율이 72.12%로 나타났으며, oxygen 분위기 열처리 시료의 경우, 충전 시 217.08 mAh/g, 방전 시 172.81 mAh/g으로 비가역 용량이 44.27 mAh/g, 쿨롱효율 79.61%로 나타났다. 이 결과는 일반 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 가지는 기대용량 (이론용량 : 277.88 mAh/g의 50% 인 140 mAh/g)보다 용량이 증가한 것을 확인할 수 있다. 본 결과는 나노 단위는 직경을 가지는 oxygen 분위기 열처리 시료의 경우, 잘 형성된 표면형상으로 인한 효과로 판단되며, 응집 현상이 발생한 air 분위기 열처리 시료의 경우, 일반 고상법 (solid - state method)으로 합성된 시료와 큰 차이가 없는 표면 형상을 나타냄으로써 기인된 결과로 해석된다. 상기 결과 중 다른 합성법 (졸·겔법, 공침법)들에 비해 쿨롱효율이 매우 낮게 나타나는 것을 확인할 수 있는데, 이는 나노화에 따라 높은 반응성과 부반응을 가져와 빠른 전극 퇴화를 나타낸 것으로 보인다.

그림 5에 수명 특성을 나타내었다. 해당 데이터는 0.5 C (85 mA/g^{-1} 기준)로 30 사이클 동안의 방전 용량을 확인한 것으로 사이클이 진행됨에 따라 그래프가 과형을 나타내게 되는 현상과 용량감소가 눈에 띄게 발생하는 것을 두 개의 시료 모두에서 확인

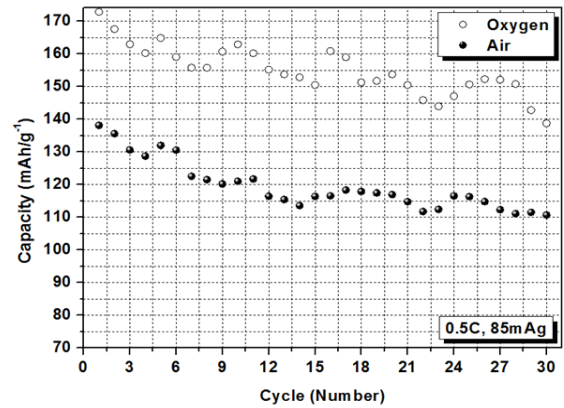


Fig. 5. Cycle life of the $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ nano-fibers.

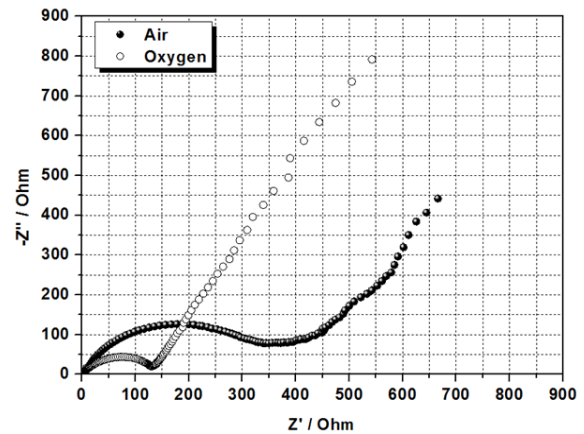


Fig. 6. AC impedance measurement of electrospun $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ nano-fibers.

할 수 있다. 나노화에 따라 초기의 전기적 특성은 향상되지만 나노 재료가 가지는 높은 반응성으로 인하여 전극 퇴화가 빠르게 진행되는 것으로 사료되며, 사이클 진행 중 과동 현상은 낮과 밤의 온도 차에 의한 현상으로 분석되었다. 상기 문제점은 코팅 혹은 도핑을 통하여 구조적 안정성을 확보할 필요가 있음을 알 수 있다.

셀에서 일어나는 계면반응은 임피던스 분석을 통해서 관찰되었다. 그림 6은 각기 다른 분위기에서 열처리된 시료의 셀들의 임피던스 변화를 나타내고 있다. 처음에 나타나는 반원은 양극물질과 전해액의 계면에 관계된 임피던스이며, 뒤에 나타나는 직선은 와버그 임피던스 (warburg impedance)로써 리튬이온들의

확산과 관련 있다. Oxygen 분위기에서 열처리한 시료의 셀이 air 분위기의 열처리 시료 셀에 비하여 양극물질과 전해액 계면 간 임피던스가 더 작은 반응을 그리는 것을 확인할 수 있는데 이는 앞서 살펴본 SEM 이미지에서 나타난 morphology의 차이로 분석된다. Air 분위기의 열처리 시료의 경우 뭉침 현상으로 인한 결과 값으로 판단되나, 자세한 것은 추후 추가적 분석이 필요할 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 전기방사법 (electrospinning)으로 제조되고 각기 다른 분위기에서 열처리가 이루어진 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 나노 섬유질의 전기화학적 특성 및 구조적 형태를 관찰하였다. 제조된 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 섬유는 SEM 분석에서 열처리 조건에 따라 그 형상이 유지되지 않는 현상도 보이지만 oxygen 분위기에서 열처리가 이루어진 경우 나노 섬유상을 유지하였다. 또한 air 분위기 열처리 시료에 비하여 작은 cell volume을 나타내는데, 이는 Mn이 +4로 산화되며, 구조적 안정성을 확보함에 따라 표면형상과 함께 oxygen 분위기 열처리 시료가 상대적으로 더 우수한 전기화학적으로 특성을 나타내는 원인으로 사료된다. 형성된 나노 섬유는 100~800 nm의 직경을 가지는 것으로 나타났고, 초기 방전 용량이 172.81 mAh/g로 나타났다. 하지만 사이클 횟수가 증가함에 따라 용량 감소가 확연히 나타나는데 이는 높은 표면적을 가짐에 따라 나타나는 반응성 증가로 인한 빠른 전극 퇴화 현상으로 보인다. 따라서 표면 개질이나 코팅과 같은 공정을 통하여 구조적 안정성을 더 확보할 필요가 있다는 것을 확인하였다.

감사의 글

이 연구는 2011년도 정부의 재원으로 한국연구재단의 기본 연구 과제 (2011-005529) 및 지식경제부와 한국산업기술진흥원의 지역산업기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구 결과입니다.

REFERENCES

- [1] N. Yabuuchi and T. Ohzuku, *J. Power Sources*, **119**, 171 (2003).
- [2] K. M. Shaju, G. V. Subba Rao, and B. V. R. Chowdari, *Electrochem. Acta.*, **48**, 145 (2002).
- [3] S. H. Park, S. W. Oh, and Y. K. Sun, *J. Power Sources*, **146**, 622 (2005).
- [4] M. Kageyama, D. Li, K. Kobayakawa, Y. Sato, and Y. S. Lee, *J. Power Sources*, **157**, 494 (2006).
- [5] G. H. Kim, S. T. Myung, H. J. Bang, J. Prakash, and Y. K. Sun, *Electrochem. Solid State Lett.*, **7**, A477 (2004).
- [6] Y. Ding, P. Zhang, and D. Gao, *J. Alloys Comp.*, **456**, 344 (2008).
- [7] T. Ohzuku and Y. Makimura, *Chem. Lett.*, **7**, 642 (2001).
- [8] S. Zhang, X. Qiu, Z. He, D. Wang, and W. Zhu, *J. Power Sources*, **153**, 350 (2006).
- [9] Yanhuai Ding, Ping Zhang, Zhilin Long, Young Jiang, and Fu Xu, *J. Alloys Comp.*, **487**, 507 (2009).
- [10] S. W. Choi, J. R. Kim, Y. R. Ahn, S. M. Jo, E. J. Cairns, *Chem. Mater.*, **19**, 104 (2007).
- [11] A. Singhal, G. Skandan, G. Amatucci, F. Badway, N. Ye, A. Manthiram, H. Ye, and J. J. Xu, *J. Power Sources*, **129**, 38 (2004).
- [12] X. Tu, G. Lu, Y. Zeng, Z. Yuan, and X. Hu, *J. Mater. Sci. Technol.*, **21**, 552 (2005).
- [13] S. W. Choi, S. M. Jo, W. S. Lee, and Y. R. Kim, *Adv. Mater.*, **12**, 2027 (2003).
- [14] J. R. Kim, S. W. Choi, S. M. Jo, W. S. Lee, and B. C. Kim, *Electrochem. Acta.*, **50**, 69 (2004).
- [15] J. R. Kim, S. W. Choi, S. M. Jo, W. S. Lee, and B. C. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A295 (2005).