Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 19, No. 2, 2016, 50-56
http://dx.doi.org/10.5229/JKES.2016.19.2.50

pISSN 1229-1935
eISSN 2288-9000

분무건조법으로 제조한 구형 스피넬계 $LiMn_2O_4$ 양극소재의 합성 조건에 따른 고출력 거동에 대한 연구

송준호[1,2] · 조우석[2] · 김영준[2]*

[1]서울대학교 화학생물공학부 전기화학 에너지 변환공정 연구센터
[2]전자부품연구원 차세대전지연구센터

(2016년 5월 9일 접수 : 2016년 5월 16일 채택)

Investigation of Spherical $LiMn_2O_4$ Cathode Materials by Spray-drying with Different Electrochemical Behaviors at High Rate

Jun Ho Song[1,2], Woosuk Cho[2], and Young Jun Kim[2]*

[1]*Electrochemical Energy Conversion & Storage Laboratory, Seoul National University, Seoul, 151-744, Korea*
[2]*Advanced Batteries Research Center, Korea Electronic Technology Institute, Gyeonggi-do, 463-816, Korea*

(Received May 9, 2016 : Accepted May 16, 2016)

초 록

본 연구에서는 습식분쇄, 분무건조 및 열처리 공정을 통해 알루미늄 및 마그네슘이 치환된 구형의 스피넬계 $Li_{1.10}Mn_{1.86}Al_{0.02}Mg_{0.02}O_4$ 양극재료를 합성하였다. 이때 공정변수로는 전구체를 만드는 분무건조공정에서 고형분(20~30 wt%)을, 열처리 공정에서는 산소분위기 유무를 변수로 하였다. 제조된 모든 양극재료는 상온에서 매우 우수한 전지특성을 보여주었으나, 출력특성에 있어서는 5C 방전곡선이 기준이 되는 0.1C 방전곡선 대비 서로 상이한 거동을 보임을 확인하였다. 이러한 고출력 거동의 차이는 첫째, 충방전 곡선상에서 3.3 V(*vs.* Li/Li^+) plateau 구간의 반응 용량 측정을 통해 양극재료의 산소결함 수준의 차이로 인한 것임을 확인하였다. 공기분위기에서 제조한 양극재료는 산소분위기에서 제조한 것에 비해 두 배 이상의 plateau 거동을 보이고 있으며, 이러한 현상으로부터 제조된 양극재료의 산소결함 정도와 방전초기 과전압 정도는 상관관계가 있음을 확인할 수 있었다. 둘째로는 임피던스 측정을 통해 산출된 확산계수로부터 고형분이 상대적으로 낮은 상태에서 제조된 양극재료가 그렇지 않은 양극재료에 비해 상대적으로 절반 이하 낮은 값을 가지고 있음을 알 수 있었다. 또한 입자 내부 형상 분석을 통한 내부 치밀도 및 임피던스 분석을 통한 확산속도의 차이를 확인함으로써, 방전 말단의 과전압 거동은 입자 내부의 리튬이온 확산속도와 관련이 있음을 확인하였다. 확산계수는 고형분이 상대적으로 낮은 20 wt% 상태에서 제조된 양극재료의 경우가 가장 낮으며, 이는 동일 양극재료의 내부 공극률이 가장 높은 결과와 부합하는 것이다

Abstract : Spherical lithium manganese oxide spinel, $Li_{1.10}Mn_{1.86}Al_{0.02}Mg_{0.02}O_4$ was prepared by wet-milling, spray-drying, and sintering process. In the spray-drying process, solid content in slurry was varied from 20 to 30 wt%. In the sintering process, the precursors have been sintered under air or O_2 atmosphere. While the as-prepared samples exhibit excellent electrochemical properties at room temperature, the discharge voltage profiles at 5.0C are very different one from another. The origin for the difference especially at initial state of discharge is oxygen

*E-mail: yjkim@keti.re.kr

defect. The sample prepared in air has larger capacity related to the plateau at 3.3 V (*vs*. Li/Li^+) which is caused by the oxygen defects than the one prepared in O_2. The difference of discharge voltage profiles especially at the final state of discharge comes from different diffusion rate of Li^+ ions. The sample prepared from 30 wt% solid content of slurry shows twice higher diffusion rate than the samples prepared from 20 wt% solid content, which is attributed to better compactness between primary particles for the sample prepared from 30wt % solid content than the one prepared by 20 wt%.

Keywords : cathode material; lithium manganese oxide spinel; spray-drying; rate-capability; diffusion rate

1. 서 론

리튬이차전지는 최근 고용량 및 고출력 특성이 요구되는 중대형 전지시장으로 활발히 시장 전개 중에 있다. 특히 자동차용으로 사용되는 리튬이차전지는 항속거리 증가를 위해 고용량 양극이 필요하나, 이와 동시에 순간 출력을 담당할 수 있는 고출력 기능 구현을 위한 양극재료 개발에도 많은 연구를 진행하고 있다. 삼차원 스피넬 구조를 가지고 있는 $LiMn_2O_4$ 양극재료는 이론용량이 층상구조 양극재료에 비해 낮으나, 특유의 구조적 안정성으로 인해 높은 출력 특성 구현이 가능한 소재로 알려져 있다.[1-3)]

그러나 $LiMn_2O_4$ 양극재료는 고출력 특성은 뛰어난 반면에 전해액과의 화학적 안정성은 상대적으로 낮아, 고온에서의 망간이온의 용출,[4)] 이상반응(two-phase reaction)이 진행되는 전압구간에서의 Jahn-Teller distortion에 의한 구조적 불안정 및 이에 의한 용량 저하가 일어난다.[5-7)]

이러한 문제를 해결하기 위해, Mg, Al, Li 등의 이종원소를 이용하여 수명에 따른 방전용량 저하를 억제시킬 수 있으며,[8,9)] 특히 고온에서의 망간이온의 용출 억제를 위해서 입자를 구형으로 제조하는 기술이 상용화되었다.[10)] 다양한 구형화 기술 중에서 $LiMn_2O_4$ 양극소재의 구형화에 채택된 상용화 기술은 습식분쇄(wet-milling process)를 통한 균일한 원료 혼합 슬러리 전구체 확보, 제조된 슬러리의 분무건조(spray-drying process)에 의한 구형화 및 최종 열처리를 통한 양극재료의 합성이다.

따라서 본 연구에서는 상용화된 기술을 적용하여, 고출력 구현이 가능한 구형의 양극재료를 합성하고자 하였으며, 슬러리 제조 및 최종 열처리 과정에서의 주요 공정인자(슬러리 고형분, 열처리 분위기)에 따라 최종 합성된 양극재료의 고출력 특성에서의 차이를 보다 심도 있게 규명하고자 하였다. 공정인자 차이에 따라 제조된 양극재료의 상온 출력특성을 평가하였으며, 이의 차이 확인을 위해 입자형상, 입자 내부 치밀도 분석을 수행하였다. 특히 입자 치밀도에 의한 리튬이온의 입자 내부로의 확산거동을 해석하기 위해 임피던스 분석을 진행하였다. 이러한 분석으로부터 $LiMn_2O_4$ 양극소재의 고출력 구현을 위한 합성조건에 대한 증거를 제시하였다

2. 실 험

구형의 $Li_{1.10}Mn_{1.86}Al_{0.02}Mg_{0.02}O_4$ 양극재료를 제조하기 위해서, Li, Mn, Al 및 Mg의 출발 물질로는 Li_2CO_3(L&F 99.3%), MnO_2(Tosho 91.94%), $Al(OH)_3$(Aldrich 92%), $MgCO_3{\cdot}Mg(OH)_2{\cdot}5H_2O$ (Aldrich)가 각각 사용되었다. Li : Mn : Mg : Al 의 몰비가 1.10 : 1.86 : 0.02 : 0.02이 되도록 계량하여 고형분이 20~30%가 되도록 한 후 습식 분쇄기(NETZSCH, MiniCer)를 사용하여 평균 입자의 크기가 200~500 nm가 되도록 분쇄하였다. 이후 PAAH(Poly (acrylic acid), Mw = 450,000)를 총 원료 무게의 0.5%가 되도록 증류수에 잘 녹여 분쇄한 슬러리에 첨가 후, 슬러리의 총 고형분이 20~30%가 되도록 증류수를 추가하였다. 고형분을 각각 20 또는 30%로 만든 슬러리를 분무건조기(Dongjin, DJE-003R)를 사용하여 열풍분무건조방식으로 건조하였으며, 그 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 건조조건은 내부온도를 120°C 유지하기 위해 열풍 입구온도를 200~300°C, 출구온도는 120°C로 하였으며, 분무조건은 공기압이 1.5 bar, 유량 5.6 MPa이 되도록 하여 진행하였다.

이렇게 제조된 구형 전구체를 관상로를 이용하여 850°C, 6시간 동안 열처리하여, 전형적인 스피넬 구조를 가지는 $Li_{1.10}Mn_{1.86}Al_{0.02}Mg_{0.02}O_4$ 양극재료를 공기 또는 100% 산소를 사용하여 합성하였다. 이렇게 제조된 양극재료는 고형분 및 합성과정에서의 분위기에 따라 샘플 A(고형분 20%, 공기분위기), 샘플 B(고형분 30%, 산소분위기) 및 샘플 C(고형분 30%, 공기분위기)로 명명하였다. 이렇게 합성된 $Li_{1.10}Mn_{1.86}Al_{0.02}Mg_{0.02}O_4$ 양극재료의 일차입자 형상 및 구형화도 확인을 위해 FE-SEM (JEOL, JSEM-7000F) 분석을 수행하였다. 특히 구형입자의 내부형상 확인을 위해서는 cross-sectional polisher(JEOL, SM-09010)를 이용하여 구형입자의 단면을 제조하여 분석하였다.

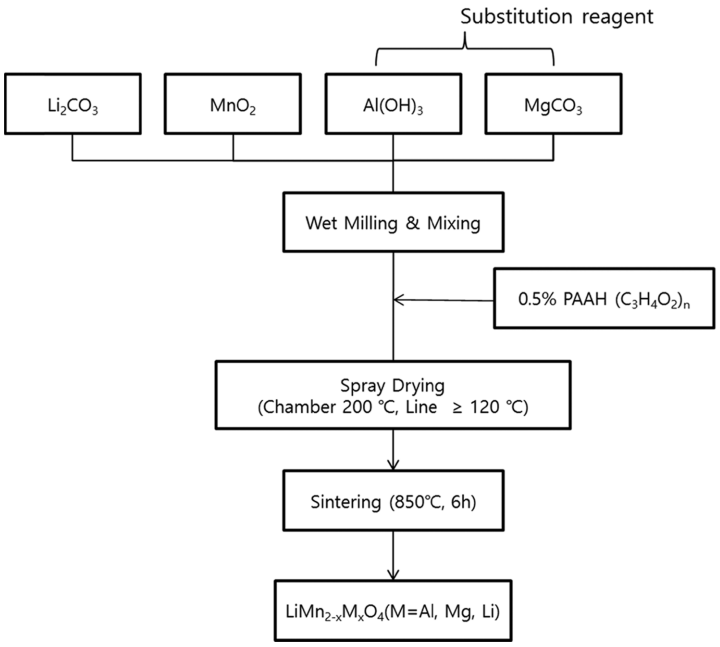

Fig. 1. Schematic diagram for synthesis of spherical lithium manganese oxide spinel.

제조한 활물질에 도전제로 Super-P, 바인더로 PVDF (Kureha, KF-1100)를 95 : 2 : 3의 무게비로 정량한 후, NMP (1-methyl-2-pyrrolidinone, Aldrich)를 분산매로 사용하여 homogenizer로 슬러리를 제조하였다. 이를 Al-foil에 film coater를 이용하여 70~80 μm 정도의 두께로 도포한 후, 120℃에서 진공건조시켜 양극 극판을 제조하였다. 이렇게 제조한 극판을 roll press를 이용하여 50~55 μm 정도의 두께로 압착한 후, 지름 1.2 cm의 punch를 사용하여 천공한 후, 이를 양극으로 사용하였다. 음극으로 Li foil을, 전해질로는 1.0 M $LiPF_6$를 포함하고 있는 EC(ethylene carbonate), DMC(dimethyl carbonate) (1:1 v/o)를, 분리막으로는 PE계 분리막을 사용하였으며, coin-cell(CR2032) 형태의 2전극 셀을 수분이 제어된 드라이룸에서 제조하였다. 전기화학테스트는 정전류 정전압 조건 (Constant Current Constant Voltage)으로 TOSCAT 3100(Toyo) 장비를 이용하여 3.0~4.3 V (V *vs.* Li/Li^+) 범위에서 수행하였다. 임피던스 측정은 Solartron을 이용하여 ±5 mV AC 및 10^5~0.1 Hz 주파수 범위에서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

제조된 구형의 $Li_{1.10}Mn_{1.86}Al_{0.02}Mg_{0.02}O_4$ 양극재료는 3종 모두 전구체 슬러리의 고형분, 합성조건에서의 분위기에 따라 다르게 제조되었음에도 불구하고, 입자크기는 모두 16~17 μm(A = 16.0, B = 16.4, C = 16.8 μm) 수준으로 모두 거의 유사한 형태로 합성된 것을 Fig. 2와 같이 확인하였다.

이렇게 제조된 양극재료 3종으로 코인셀 수준에서의 출력 특성을 평가하였다. 그 결과 모든 샘플이 설계된 바와 같이 상온에서 100~105 mAh/g 수준의 용량이 발현되고 있으며, 5.0C 용량도 0.1C 용량 대비 90% 이상을 유지하는 결과를 나타내었다. 이는 제조과정에서 리튬과량 및 알루미늄 치환 효과, 그리고 형상적으로 일차입자 간에 매우 치밀하게 조립되어 구상을 이루고 있기 때문에 우수한 수명 및 출력특성을 보여주는 것이다.

그러나 Fig. 3의 (d)와 같이 5.0C 방전곡선을 비교한 결과 세 가지 샘플 모두 서로 상이한 거동을 보여주고 있음을 확인하였다. 샘플 A는 방전 초기, 말기 모두 과전압이 많이 걸리는 반면, B는 방전 초기, 말기 모두 가장 작은 과전압을 보여주고 있으며, C 샘플은 방전 초기에는 과전압이 많이 걸리나, 방전 말기에는 작은 과전압이 걸리는 거동을 보이고 있다.

이렇게 세 가지 샘플이 제조조건에 따라 상이한 거동을 보임에 따라, 본 연구에서는 이러한 거동의 원인을 전기화학적인 방법으로 규명하고자 하였다. 방전 초기에는 양극활물질의 표면부터 Li vacancy 자리로 리튬이온이 삽입되기 시작하는데, 이때 표면 구조가

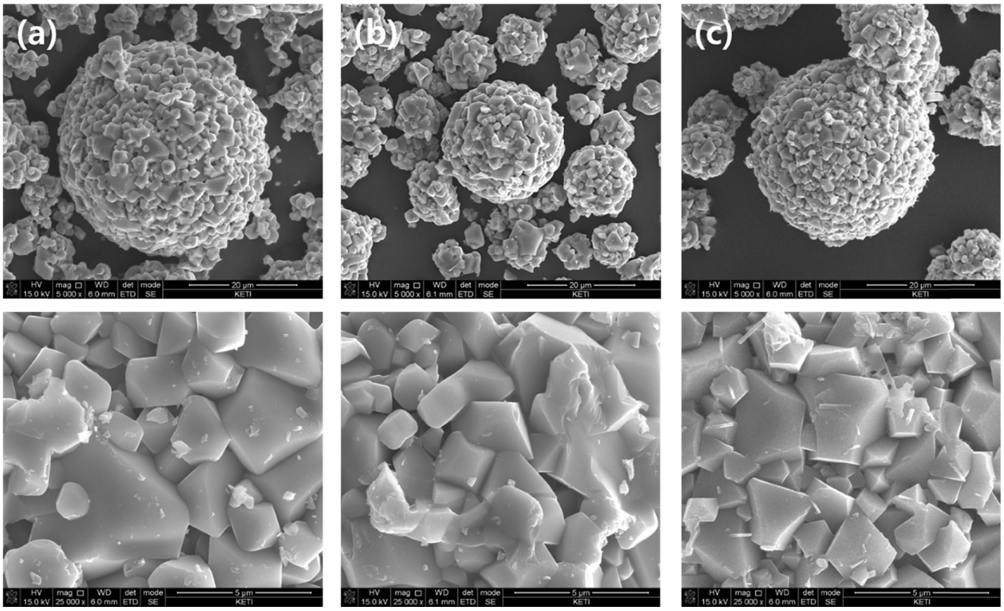

Fig. 2. Morphology of spherical lithium manganese oxide spinel, $Li_{1.10}Mn_{1.86}Al_{0.02}Mg_{0.02}O_4$ at different process parameter; (a) solid content=20wt%, air condition, (b) solid content=30wt%, O_2 condition, (c) solid content=30wt%, air condition.

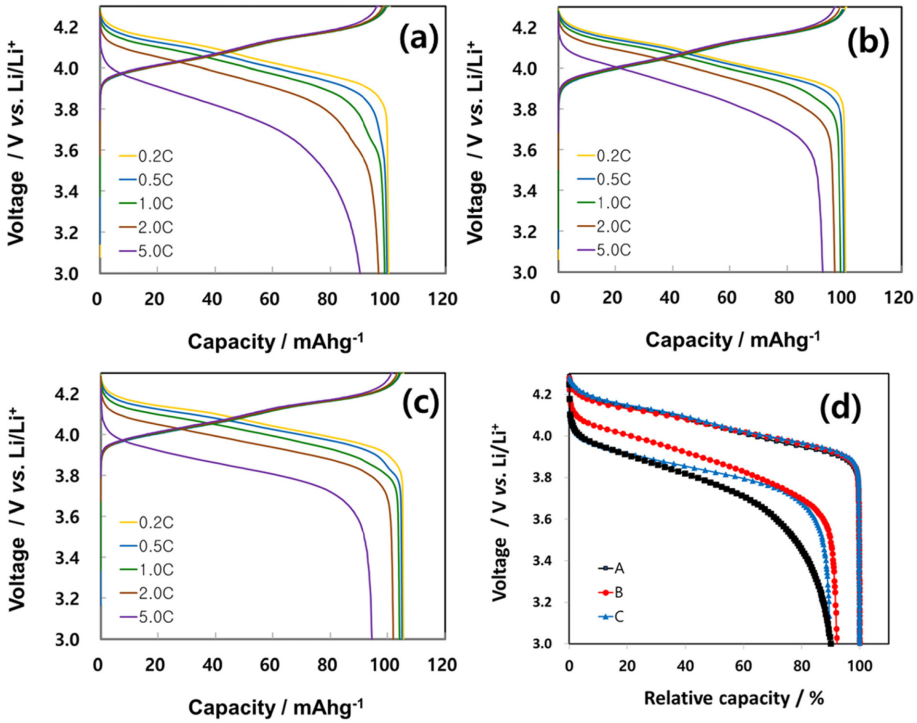

Fig. 3. Voltage profiles of rate-capability for spherical lithium manganese spinel, $Li_{1.10}Mn_{1.86}Al_{0.02}Mg_{0.02}O_4$ according to process parameter at constant 0.2C charge rate; (a) solid content=20wt%, air condition, (b) solid content=30wt%, O_2 condition, (c) solid content=30wt%, air condition, (d) comparative voltage profiles at 5.0C-rate for the cathode materials.

안정적이기 않으면 그만큼의 저항이 걸리게 된다. 이러한 산소결함은 전기화학적 방법으로 정량화할 수 있다고 알려져 있는데, Yonggao Xia 등에 의하면, 스피넬 표면구조에서 산소결함의 정도는 충방전 과정에서의 3.3 V (*vs.* Li/Li^+)의 plateau 거동과 밀접한 관련이 있음을 보고한 바 있다.[11,12] 따라서 이를 확인하기 위해 제조된 양극재료의 특히 표면에서의 산소결함에 대한 전기화학적 분석을 진행하였다. 분석 감도를 증가시키기 위해 세 가지 샘플을 60°C 고온조건에서 0.1C 충방전 속도로 충방전 평가를 진행하여 이를 Fig. 4에 나타내었다. 방전 말기 부분만을 확대해서 살펴보면, 산소결함과 관련된 3.3 V의 plateau가 서로 차이가 남을 확인할 수 있다. 샘플 A 및 C는 샘플 B에 비해 두 배 이상의 plateau 거동을 보이고 있으며, 이러한 현상으로부터 제조된 양극재료의 산소결함 정도와 방전초기 과전압 정도는 상관관계가 있음을 확인할 수 있었다.

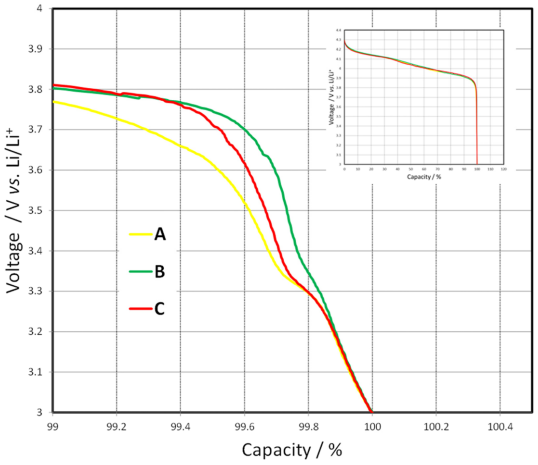

Fig. 4. Discharged voltage profiles at 0.1C-rate for the spherical lithium manganese oxide spinel, $Li_{1.10}Mn_{1.86}Al_{0.02}Mg_{0.02}O_4$ according to process parameter; A(solid content = 20 wt%, air condition), B(solid content = 30 wt%, O_2 condition), C(solid content = 30 wt%, air condition) in 60°C test.

방전 말기의 경우에는 리튬이온이 양극재료 내의 리튬자리를 거의 점유하고 있는 상태로서, 입자 내부까지 최대한 리튬이온이 삽입하기까지 입자 내부에서의 일차입자간 이동에 따른 과전압이 얼마나 필요하냐가 중요한 인자가 된다. Fig. 3, (d)에서 보면 방전 말기 과전압은 B, C가 A에 비해 현저히 개선된 결과를 보여주고 있다. 이를 규명하기 위해 제조된 양극재료 샘플 3종의 내부 형상을 분석하였다. 세 가지 샘플 모두 입자 표면형상에서는 일차입자간의 치밀한 결합을 이루고 있었지만, Fig. 5에서 세 가지 샘플의 입자 내부 형상을 살펴보면, 샘플 B, C는 내부까지도 일차입자간의 치밀한 결합을 이루고 있어 공극률이 최소화되어 있는 반면, 슬러리 고형분이 상대적으로 낮았던 A 샘플은 일자입자간의 결합이 내부에서는 치밀하지 못하여, 공극률이 높은 형상을 보여주고 있다. 이는 구형 전구체 제조를 위한 spray-drying 공정에서 수분의 제거를 통한 슬러리의 고체화가 진행되는데, 수분이

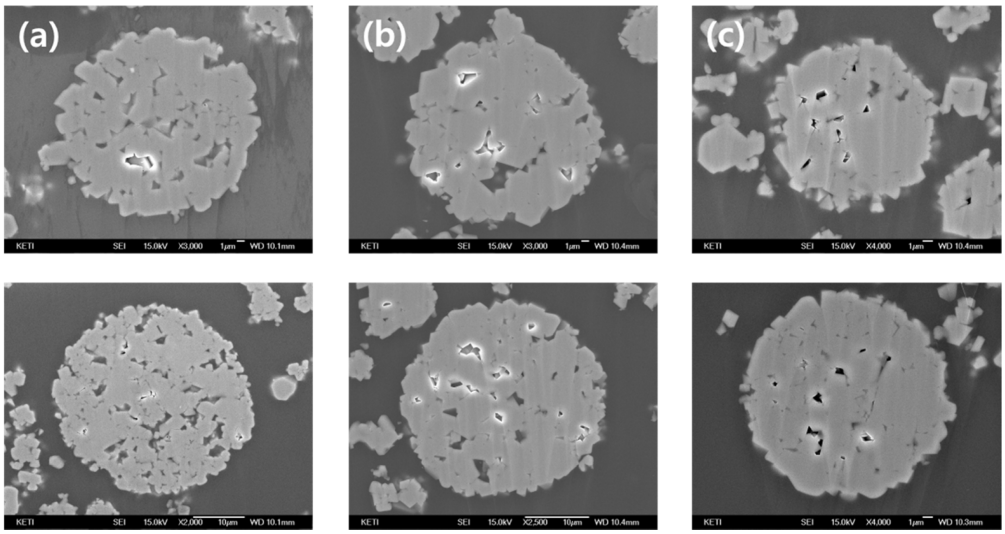

Fig. 5. Cross-sectional images of spherical lithium manganese oxide spinel, $Li_{1.10}Mn_{1.86}Al_{0.02}Mg_{0.02}O_4$ according to process parameter; (a) solid content = 20 wt%, air condition, (b) solid content = 30 wt%, O_2 condition, (c) solid content = 30 wt%, air condition.

상대적으로 많을수록 전구체 내부의 기공이 많이 발생되기 때문이다. 이러한 형상 확인으로부터 샘플 A는 특히 방전 말기에 리튬이온이 입자 내부로 충분히 확산되기 까지 저항이 많이 걸릴 것으로 예상되었다.

입자 내부의 확산거동을 보다 명확히 규명하기 위해 Fig. 6과 같이 충전 깊이에 따른 임피던스 분석결과 및 등가회로를 나타내었다. 낮은 주파수 영역대의 R3는 일반적으로 전극과 전해액 계면에서의 전하전달과 관련되며, 보다 높은 주파수 영역대의 R1, R2는 각각 다공성의 전극 형상 및 양극재료의 표면 필름(SEI)에 의한 것으로 알려져 있다.[13] Fig. 7에 샘플 3종에 대하여 4.1 V 및 4.2 V에서 측정한 임피던스 결과를 도시하였으며, 등가회로로부터 계산된 각각의 파라미터를 Table 1에 정리하였다. 전해액 저항(Rs)는 모든 경우에서 1.7~1.9 Ω 수준으로 유사하였으며, 등가회로 계산 결과로부터 R1, R2 값 또한 유의차 범위 내에서 세 가지 샘플 모두 비슷하였다. 전극과 전해질 간 계면에서의 전하전달반응과 관련된 R3 값에서는 샘플 B, C에 비해 샘플 A가 매우 높은 값을 가지고

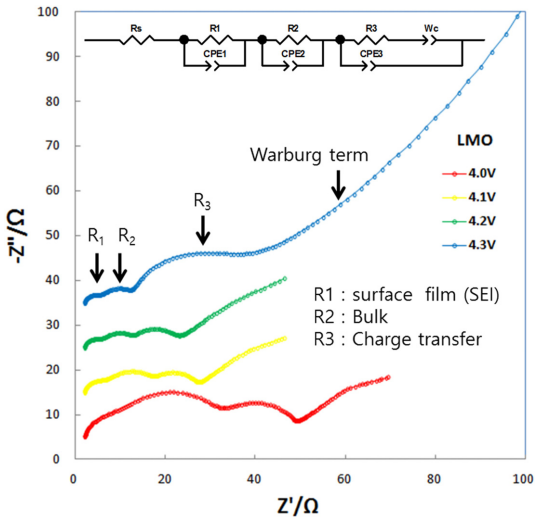

Fig. 6. Family of Nyquist plots for the cell, $Li_{1.10}Mn_{1.86}Al_{0.02}Mg_{0.02}O_4$ at different voltages during first charge and equivalent circuit used for fitting the impedance spectra.

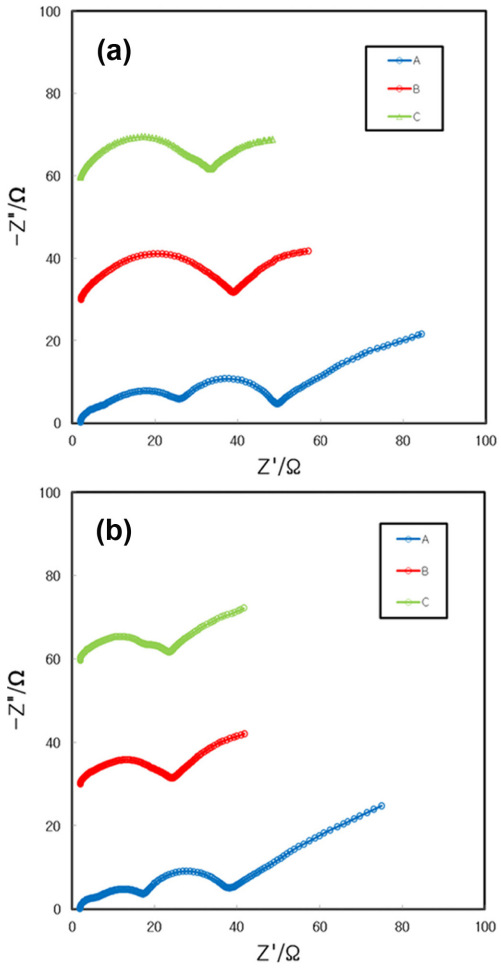

Fig. 7. Family of Nyquist plots for the cell, $Li_{1.10}Mn_{1.86}Al_{0.02}Mg_{0.02}O_4$ at different process parameter A(solid content = 20 wt%, air condition), B(solid content = 30 wt%, O_2 condition), C(solid content = 30 wt%, air condition); (a) 4.1 V, (b) 4.2 V(*vs.* Li/Li^+).

Table 1. Fitting data of every component in equivalent circuit model from impedance spectroscopy for the cell, $Li_{1.10}Mn_{1.86}Al_{0.02}Mg_{0.02}O_4$ at different voltages.

Parameter		Rs	R1	C1	R2	C2	R3	C3
4.1V	A	1.77	4.52	1.80E-06	20.83	3.99E-05	23.19	0.0005
	B	1.95	3.95	3.48E-06	28.40	4.02E-05	5.32	0.0036
	C	1.95	2.66	4.34E-06	23.94	3.72E-05	5.28	0.0023
4.2V	A	1.81	3.65	1.45E-06	12.37	5.69E-05	21.23	0.0008
	B	1.86	3.90	2.67E-05	14.77	8.22E-05	4.06	0.0036
	C	1.90	2.46	2.52E-05	14.10	8.09E-05	5.29	0.0020

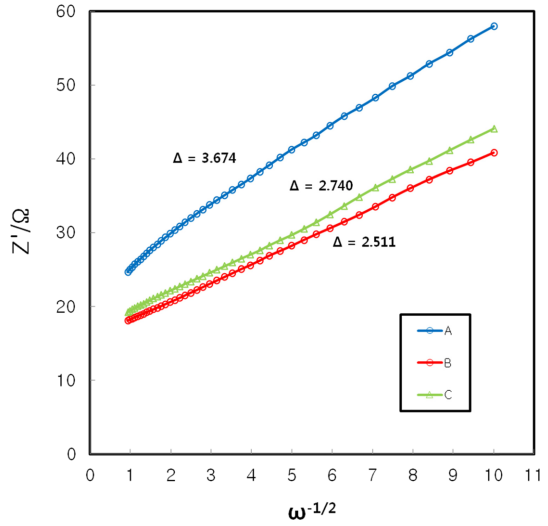

Fig. 8. The plot of the imaginary resistance as a function of the inverse square root of angular speed for the cell, $Li_{1.10}Mn_{1.86}Al_{0.02}Mg_{0.02}O_4$ at different process parameter A(solid content = 20 wt%, air condition), B(solid content = 30 wt%, O_2 condition), C(solid content = 30 wt%, air condition)

있음을 알 수 있다.

P. P. Prosini 등에 의하면 임피던스 결과의, Z_{imm} (imaginary resistance)와 $\omega^{-1/2}$(angular frequency)의 기울기로부터 확산계수를 구할 수 있으며, 이 때 계산되어지는 확산계수는 기울기의 제곱에 반비례한다.[14)]

3종의 샘플에 대한 임피던스로부터 계산된 기울기 값을 Fig. 8에 나타내었다. 이로부터 확산계수도 A 샘플이 상대적으로 2배 이상 낮은 값을 가지고 있음을 알 수 있고, 이는 입자 내부의 리튬이온의 확산속도가 A의 경우가 가장 낮으며, 이는 내부 공극률이 높은 결과와 부합하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

상업적 제조공정법으로 알려진 습식분쇄, 분무건조 및 열처리공정을 통해 알루미늄 및 마그네슘이 치환된 구형의 스피넬계 $Li_{1.10}Mn_{1.86}Al_{0.02}Mg_{0.02}O_4$ 양극재료를 합성하였다. 제조공정조건에 따른 전기화학적 특성 차이를 규명하기 위해 원료 혼합 슬러리의 고형분 및 열처리 공정에서의 산소분위기 유무를 변수로 하였다. 이렇게 제조된 3종의 양극재료는 모두 0.1C 용량 대비 90% 이상의 매우 우수한 5.0C 고출력 방전 용량을 구현하였지만, 방전 거동은 다양한 차이를 가짐을 확인하였다. 3.3 V (*vs.* Li/Li^+) plateau 거동, 입자 내부 형상 분석 및 임피던스 분석을 통해 이러한 과전압 거동의 차이는 스피넬 양극재료의 산소결함에 의한 부분, 입자 내부 치밀도의 차이에 의한 리튬이온의 확산속도의 차이로 인함을 규명하였다. 이러한 결과로부터 보다 안정적인 고출력 구현이 가능한 스피넬계 양극재료의 개발이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 2015년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다. (No. 20132020102020)

참고문헌

1. J. Desilvestro, O. Haas, *J. Electrochem. Soc.,* **137(1)**, 5C (1990).
2. S. Megahed, B. Scrosati, *J. Power Sources*, **51**, 79 (1994).
3. C. Sigala, D. Guyomard, A. Vebaere, Y. Piffard, M. Tourmous, *Solid State Ionics*, **81**, 167 (1995).
4. D. H. Jang, Y. J. Shin, S. M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2204 (1996).
5. Y. Gao, J. R. Dahn, *Solid State Ionics*, **84**, 33 (1996).
6. Y. Gao, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 100 (1996).
7. Y. Xia, M. Yoshio, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 825 (1996).
8. G. H. Li, H. Ikuta, T. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 178 (1996).
9. S. T. Myung, S. Komaba, N. Kumagai, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A482 (2001).
10. C. Wan, M. Wu, D. Wu, *Powder Technology*, **199**, 154 (2010).
11. Y. Xia, Q. Zhang, H. Wang, H. Nakamura, H. Noguchi, M. yoshio, *Electrochimica Acta*, **52**, 4708 (2007).
12. Y. Xia, H. Wang, Q. Zhang, H. Nakamura, H. Noguchi, M. yoshio, *J. Power Sources*, **166**, 485 (2007).
13. K. M. Shaju, G. V. Subba Rao, B. V. R. Chowdari, *Electrochimica Acta*, **49**, 1565 (2004).
14. P. P. Prosini, M. Lisi, D. Zane, M. Pasquali, *Solid State Ionics*, **148**, 45 (2002).