

전기방사 공정을 이용한 NCM@CNF 양극의 제조

신준영, 김기출*

목원대학교 도시환경화학공학과

*e-mail: kckim30@mokwon.ac.kr

Fabrication of NCM@CNF Cathode Electrodes Using Electrospinning Process

Jun-Yeong Shin, Ki-Chul Kim*

Department of Urban Environmental Chemical Engineering, Mokwon University

요약

리튬이온전지의 양극소재로 사용되고 있는 리튬니켈코발트망간 산화물(Lithium Nickel Cobalt Manganese Oxide, 이하 NCM)은 니켈(Ni)의 함량에 따라 양극소재의 특성이 좌우된다. 코발트(Co)와 비교하여 가격이 저렴한 Ni의 함량을 증가시키면, 가격을 낮추면서 전기용량을 증대시킬 수 있다. 이 NCM 양극소재는 다른 양극재들과 비교하여 안정성이 우수하기 때문에 주목을 받고 있다. 본 연구에서는 Sol-Gel공정으로 NCM양극소재를 합성한 후 전기방사 공정으로 섬유화된 NCM@Carbon Nano Fiber를 제작하였다. 또한 NCM 양극소재를 적용하여 CR2032 코인셀 리튬이온전지로 제작하였다. 제조된 양극의 표면 형상을 FE-SEM으로 분석하였다. 이후 제작된 코인셀형 리튬이온전지의 전기화학적 특성을 평가하였다.

1. 서론

최근 리튬이온전지(lithium ion battery)의 수요는 지속적으로 증가하고 있다[1]. 한번 사용하고 버려지는 일차전지와 달리 이차전지는 재충전이 가능해 재사용이 가능하다. 대표적인 이차전지인 리튬이온전지는 양극재(cathode material), 음극재(anode material), 전해질(electrolyte), 분리막(separator) 등으로 이루어져 있다. 그 중 리튬이온전지의 구동 전압과 용량에 가장 큰 영향을 주는 구성요소는 양극재로, 양극재의 에너지 밀도를 높이는 것이 중요하다[2]. 현재 상용화된 리튬이온전지에 양극재로 쓰이는 물질 중 하나인 리튬니켈코발트망간 산화물(Lithium Nickel Cobalt Manganese Oxide, 이하 NCM)은 리튬코발트 산화물(Lithium Cobalt Oxides, 이하 LCO)에 니켈(Ni)과 망간(Mn)을 추가한 양극재를 말한다. 이때 니켈(Ni)의 비율을 높이면 전지의 용량이 증가하는 동시에 니켈에 비해 비교적 고가의 물질인 코발트의 양을 줄일 수 있게 되어 단가절감이 가능하다는 장점이 있다. 이로 인해 현재 High - Ni 까지도 NCM에 대한 연구는 활발히 진행되고 있다.

니켈, 코발트, 망간이 각각 1 : 1 : 1 비율로 있는 NCM111(LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂)의 경우 약 140 mAh/g의 전기용량을 갖는

반면, 니켈, 코발트, 망간이 각각 6 : 2 : 2 비율로 있는 NCM622(LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂)는 약 160 mAh/g, NCM811(LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂)은 약 200 mAh/g, 니켈의 비율을 더 늘려 니켈, 코발트, 망간을 9 : 0.5 : 0.5 비율로 제작하면 약 220 mAh/g 까지 전지의 용량을 증가시킬 수 있다[4]. 반면, 니켈의 비율을 높일수록 용량은 증가되지만 NCM 전극의 안정성은 떨어지기 때문에 이를 보완하기 위한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다.

NCM을 합성하는 방법에는 졸-겔법(sol-gel)[5], 고체상법(solid-state method)[6], 공침법(co-precipitation)[7], 분무열분해법(spray pyrolysis)[8], 연소합성법(combustion synthesis)[9], 전기방사법(Electrospinning method)[11]등 여러방법이 있다. 그 중 졸-겔법은 합성과정의 간단하고, 별도의 시스템 구축이 필요 없다는 장점이 있다[5].

본 연구에서는 졸-겔법으로 NCM111을 합성하였고, 전기방사법을 이용해 NCM@Carbon Nano Fiber를 제작하여 표면 형상 및 전기화학적 특성평가를 진행하였다.

2. 실험 방법

초산리튬2수화물(lithium acetate dihydrate, >98 %, DAEJUNG), 초산니켈(II)4수화물(nickel(II) acetate tetrahydrate, 9

8 %, SIGMA-ALDRICH), 초산코발트(II)4수화물(cobalt(II) acetate tetrahydrate, 98 %, DAEJUNG), 초산망간(II) 4수화물(manganese(II) acetate tetrahydrate, >99 %, DAEJUNG)을 탈이온수(deionized water)에 첨가하여 상온에서 교반하며 용해시킨다. 이후 시트르산(citric acid, 99.5 %, SAMCHUN)을 탈이온수와 교반시키며 용해시킨다. 리튬, 니켈, 코발트, 망간을 용해시킨 용액에 시트르산을 용해시킨 용액을 drop-wise방법으로 첨가한 뒤, 상온에서 3시간동안 추가로 교반해 준다. 교반이 끝난 최종 용액은 150 °C에서 12시간동안 증발시킨다. 이후 고온 퍼니스를 이용해 300 °C에서 16시간 열처리 과정을 진행한다. 열처리가 끝난 양극재를 막자사발로 곱게 갈아준 뒤 900 °C에서 10시간동안의 최종 열처리 단계를 거쳐 NCM을 수득했다.

합성된 NCM111 전구체를 막자사발로 곱게 갈고 DMF(N, N-Dimethylformamide, 99.9 %, SAMCHUN)와 함께 30분동안 초음파 분산한 후 PAN(Polyacrylonitrile, M_w 150,000, SIGMA-ALDRICH)을 초음파 분산한 용액과 섞어 75 °C에서 12시간동안 교반한다. 준비된 NCM 방사 용액을 시린지에 채워 전기방사 장비에 장착하고, 0.5 mL/hr로 펌핑(pumping)하며 14 kV의 전압을 인가한다. 이때, 시린지 팁(tip)과 콜렉터(collector)로 사용한 Al foil 사이의 거리는 15 cm로 유지하였다. 전기방사가 끝난 후, 230 °C에서 산화안정(1 °C/min로 승온, 1 hr 유지, 5 °C/min로 냉각) 후, 800 °C에서 탄화(1 °C/min로 승온, 1 hr 유지, 5 °C/min로 냉각) 과정을 진행하여 Carbon Nano Fiber(CNF)@NCM을 제작하였다.

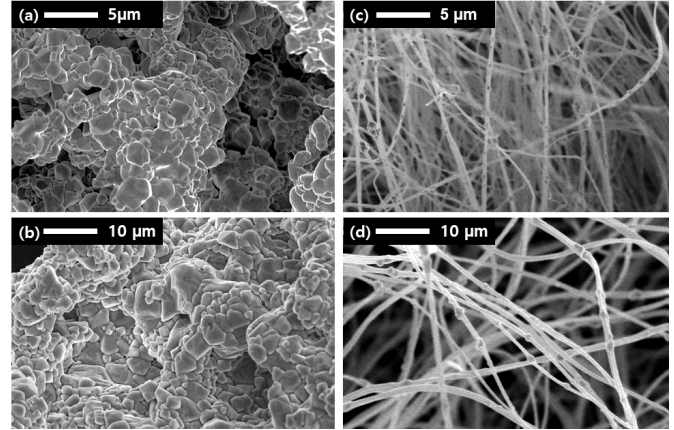
합성된 NCM111과 전기방사법을 이용해 제작한 NCM@Carbon Nano Fiber의 표면 형상을 관찰하기 위해 전계방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, 이하 FE-SEM)을 분석하였다.

추가로 합성한 NCM111의 전기화학적 분석을 위해 CR203 2형태의 Coin Cell을 제작하였다. 활물질(NCM111 powder) 85 wt%, 도전재(Super P, Carbon black) 10 wt%, 바인더(PVDF, polyvinylidene fluoride) 5 wt%를 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone)와 교반하여 슬러리를 제작하였다. 이후 Doctor blade 방법을 이용해 Al foil 위에 코팅한 뒤, 진공오븐에서 70 °C로 12시간동안 건조시켜 전극을 제작하였다.

3. 실험결과 및 고찰

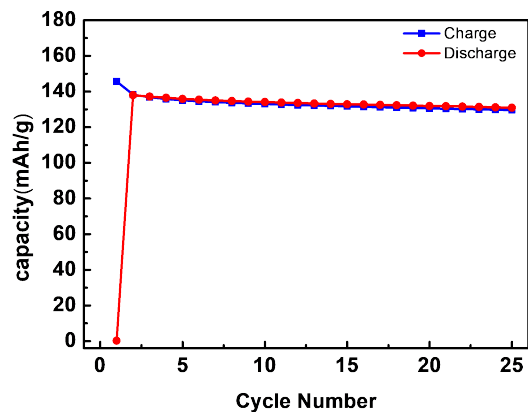
합성된 NCM과 전기방사법을 이용해 제작한 NCM@Carbon Nano Fiber의 표면 형상을 관찰하기 위해 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM)을 분석하였고, 그 결과를 [그림 1]에 나타내었다. [그림 1]의 (a, b)를 통해 NCM111이 수백 나노 입자 크기를 갖는 것을 확인하였다. [그림 1]의 (c, d)를 통해

NCM@Carbon Nano Fiber가 약 1.5 μ m 직경을 갖는 것을 확인하였고, 합성된 NCM111이 전기방사 용액 제조 단계에서 용매에 잘 분산되어 Carbon Nano Fiber에 고르게 분포되어 있는 것을 확인하였다.



[그림 1] NCM111(좌)과 NCM@CNF(우)의 FE-SEM이미지

[그림 2]는 합성된 NCM111을 NCM111/Al foil 전극으로 제작하여 2.8 - 4.4 V의 전압 범위에서, 10 mA/g의 전류밀도로 전기화학적 특성평가한 결과이다. 측정 결과, 초기 용량은 약 139 mAh/g으로 NCM111의 이론적 전기용량인 140 mAh/g과 매우 근접한 결과를 나타내었다. 25번째 사이클에서의 용량은 약 132 mAh/g으로 초기 용량대비 약 95 %의 용량 유지하여 높은 수명 특성을 나타내었다.



[그림 2] NCM111의 충방전 특성평가 결과

4. 결론

본 연구에서는 안정성이 높은 NCM을 졸-겔법으로 합성하였고, 합성한 NCM을 전기방사법을 이용해 NCM@Carbon Nano Fiber를 제작하여 표면 형상 및 전기화학적 특성평가를 진행하였다. FE-SEM 분석을 통해 Carbon Nano Fiber에 NC

M이 고르게 분포되어 있는 것을 확인하였다. NCM111 전극의 전기화학적 특성평가 결과를 통해 25번째 사이클에서 초기 용량대비 약 95 %의 용량을 유지하는 것을 확인하였다. 높은 수명특성을 갖는 NCM111을 이용하여 전기방사법으로 NCM@Carbon Nano Fiber를 제작한다면 높은 수명특성과 용량을 갖는 전극의 제작이 가능할 것으로 기대된다.

Acknowledgement : 이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2022R1F1A1074745).

참고문헌

- [1] 대한무역투자진흥공사, 리튬이차전지 시장 현황과 활용방안 진출 전략, 2021년 12월(서울:KOTRA, 2021)1-35, 21-045.
- [2] Hong-Kyu Park, "The Research and Development Trend of Cathode Materials in Lithium Ion Battery", *Journal of the Korean Electrochemical Society*, Vol. 11, pp. 197-210, 2008.
- [3] Yike Lei et al, "Preparing enhanced electrochemical performances Fe₂O₃-coated LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode materials by thermal decomposition of iron citrate", *J Mater Sci*, vol. 54, pp. 4202 - 4211, 2019.
- [4] Jian xiong Liu et al, "Improvement of High-Voltage Electrochemical Performance of Surface Modified LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ Cathode by La₂O₃ Coating", *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 13, pp. 9816-9825, 2018.
- [5] Jia Guo et al, "Synthesis of Single-Crystal LiNi_{0.7}Co_{0.15}Mn_{0.15}O₂ Materials for Li-Ion Batteries by a Sol - Gel Method", *ACS Appl. Energy Mater*, Vol. 5, pp. 397-406, 2021.
- [6] Zhiqiang Nie et al, "Effect of Sintering Conditions on Electrochemical Properties of LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ as Cathode Material ", *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 17, pp. 1881-1892, 2020.
- [7] Yang-Kook Sun et al, "Compositionally and structurally redesigned high-energy Ni-rich layered cathode for next-generation lithium batteries", *Materials Today*, Vol. 23, pp. 26-36, 2019.
- [8] C. Navone et al, "A short process for the efficient utilization of transition-metal chlorides in lithium-ion batteries: A case of Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_{1.1} and LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂", *Journal of Power Sources*, Vol. 347, pp. 495-503, 2017.
- [9] Wook Ahn et al, "Combustion-synthesized LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂ as cathode material for lithium ion batteries", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 931, pp. 143-149, 2014.
- [10] Zhen-Dong Huang et al, "Microscopically porous, interconnected single crystal LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode material for Lithium ion batteries", *Journal of Materials Chemistry*, Issue. 29, pp. 10777-10784, 2011.
- [11] Congjie Lv et al, "Electrospun Nb-doped LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O₂ nanobelts for lithium ion battery", *Inorg. Chem. Front.*, Vol. 5, pp. 1126-1132, 2018.
- [12] Jeom-Soo Kim et al, "Synthesis and Electrochemical Performance of Ni-rich NCM Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries", *Journal of the Korean Electrochemical Society*, Vol. 20, No. 4, pp. 67-74, 2017.