

리튬이차전지 전극활물질의 자기특성을 이용한 자기장 결정방향제어 연구

김찰^{1,*}, 김미주², 도달현²
 대구경북과학기술원¹, 계명대학교²
 (charming0207@dgist.ac.kr)*

Study of controlling the crystal orientation of electrode active materials for a lithium-ion battery using their magnetic properties

C. Kim¹, M. J. Kim², D. Do²
 DGIST¹, Keimyung University²

서론

IT 분야 휴대용 전자기기들의 소형 전원공급원으로 주로 사용되어 온 리튬이차전지는, 최근 전 기자동차, 에너지저장시스템 등으로 적용분야가 다변화하는 패러다임의 전환점을 맞고 있다. 이러한 변화에 효과적으로 대응하기 위해 고용량·고출력 리튬이차전지를 확보하는 다양한 방법 들이 시도되고 있다[1]. 단위면적 당 높은 출력밀도 및 에너지밀도를 얻을 수 있는 가장 간단 한 방법으로 전극 내 활물질의 로딩량 및 전극두께 증가를 들 수 있다. 하지만 이 방법에서는 로딩량 및 전극 두께 증가로 인해 충방전 프로세스에서 리튬이온 전달이 방해 받아 current output이 크게 감소하는 한계점이 존재한다. 이에 몇몇 연구그룹에서 LiCoO₂ 양극활물질 및 graphite 음극활물질의 결정방향을 자기장을 이용하여 제어함으로써 리튬 이온 전달 손실을 최 소화하는 연구를 수행하였다[2,3]. 해당 연구들에서는 자기장 결정배향 및 그를 통한 리튬이차 전지 성능향상 효과 등 결과론적인 부분을 보고하였으나, 활물질의 자기특성과 관련하여 자기 장 결정배향에 대한 이론적 고찰이 결여되어 있다. 본 연구에서는 활물질의 자기특성에 대한 실험을 통하여 활물질의 자기특성을 조사하고 고찰함으로써 자기장에 의한 결정배향의 이론적 프로세스를 보고하였다. 또한, 해당 자기특성 정보를 활용, 자기장 조건을 조절함으로써 전극활 물질 결정배향을 위한 효율적인 결정배향공정을 제시하였다. 이러한 활물질 자기특성에 기반한 자기장 결정배향 이론 및 방법에 대한 결과들은 몇몇 활물질에서 제한적으로 적용되어 온 자기장 결정배향 기술을 다양한 물질들에 적용시킬 수 있는 이론적 바로미터 역할을 할 것으로 기대된다.

실험

양극활물질로써 상용 LiCoO₂(LCO, 0.2-0.4 m²/g, MTKorea)를 선정하였다. 해당 LCO는 median diameter (D₅₀)이 30 μm였다. 도전재로써 carbon black(Super P, 99%+, Alfa Aesar)을 사용하였다. N-methylpyrrolidone (NMP) 및 polyvinylidene difluoride(PVdF)를 각각 슬러리 제조를 위한 solvent 및 binder로 사용하였다. LCO, Super P, PVdF, NMP를 중량비로 각각 90:5:5:100으로 혼합하여 양극활 물질 슬러리를 제조하였다. 해당 슬러리를 전극집전체인 Al foil (15 μm, MTKorea) 상에 닥터블 레이드 공정을 통해 도포하고, 약 80°C 수준의 열풍으로 건조시켜 균일한 두께의 (ca. 50 ± 1.0 μm) LCO 전극을 확보하였다. 한편, 상기 LCO 슬러리를 Al foil에 도포한 후, 초전도자석 (bore size 150 mm, max. 10 Tesla, Cryomagnetics, Inc.)에 주입하여 강자기장(ca. 4.0 Tesla)에서 약 10분간 유지하고 상기와 동일한 조건으로 건조시켜 결정배향된 LCO 전극(LCO_{mf})을 확보하였다. LCO 분말을 압착하여 펠렛(5X5X0.2 mm)을 제조하였고, superconducting quantum interface design (SQUID) magnetometer (MPMS-XL-7, Quantum Design)을 이용하여 LCO의 자화율(magnetic susceptibility)을 측정하였다.

결과 및 토론

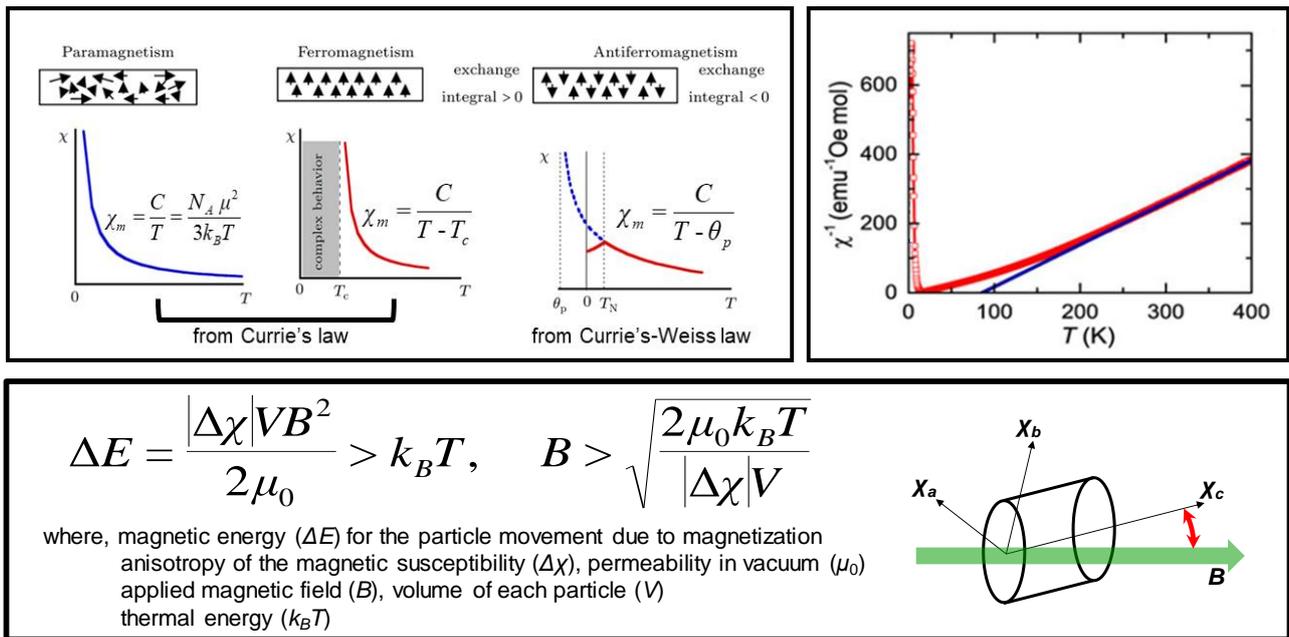


그림 1. 상자성체 (paramagnet), 강자성체 (ferromagnet) 및 반강자성체 (antiferromagnet)와 상용 LCO의 온도에 따른 자화율 변화 (위), 자기에너지 및 열에너지 간 관계를 이용한 자기선속 계산과 결정체의 자화이방성 (아래).

SQUID magnetometer를 이용, 온도 변화에 따른 LCO의 자화율(χ)을 측정하였다. LCO는 온도가 감소함에 따라 자화율이 증가하다가 특정 온도 (ca. 20 K)에서 자화율이 크게 감소하는 변곡점을 보였는데 이를 통해 LCO가 해당 온도 부근에서 Néel temperature (T_N)를 갖는 것으로 생각할 수 있다. 즉, 높은 온도에서 LCO가 상자성 거동(paramagnetic behavior)을 보이다가 상기 온도 부근에서 반강자성 거동(antiferromagnetic behavior)을 보이는 것을 의미한다. 또한, 자화율 역수(χ^{-1})에 따르면 (그림 1), 약 150 K 이상에서는 magnetization curve가 선형으로 나타나다가 해당 온도 이하에서는 선형성을 크게 벗어나는 비선형성이 관찰되었다. 이는 물질의 온도에 따른 자화율 변화를 나타내는 Curie-Wess 거동이라고 할 수 있다. 온도 감소에 따라 자화율이 증가하는 Curie 거동의 경우, 일반적인 상자성 및 강자성 거동 (ferromagnetic behavior)이라고 할 수 있다 (그림 1). 하지만 본 연구의 LCO는 온도 감소에 따른 자화율 역수의 감소 및 증가가 나타나는 Curie-Wess 거동을 보이며, 이는 반강자성 거동이라고 할 수 있다. 또한, Néel temperature 이상에서 자화율 역수의 선형적 증가가 나타나는 상자성 거동 또한 쉽게 관찰되었다. Néel temperature 를 기점으로 반강자성 거동이 상자성 거동으로 변화하는 것은 열에너지가 물질 내에서 magnetic ordering을 위한 충분한 에너지가 되었다는 것을 의미한다.

물질이 자기장에 위치하면 물질의 자화에 의한 회전력(Torque, T)이 발생하며, 이 회전력은 물질의 자화율과 부피(V) 및 자기선속(B)의 제곱에 비례하는 것으로 알려져 있다 (수식 1) [4].

$$\vec{T} = \int \vec{m} \times \vec{B} dV \sim \chi B^2 V \quad \dots \dots \dots \quad (\text{수식 1})$$

LCO와 같이 결정 구조상 이방성(anisotropy)을 갖는 물질은 자화율에서도 이방성이 나타날 수 있으며, 이러한 자화이방성(magnetic anisotropy)으로 인해 자기장 하에서 결정이 시스템 에너지를 최소화하는 방향으로 회전하게 된다(그림 1). 이러한 회전에 의한 시스템의 자기에너지 감소(ΔE)는 그림 1에서와 같이 표현될 수 있다. 만약 자기에너지 감소분이 시스템 내 물질 입자들의 열운동에 의한 에너지($k_B T$)보다 크다면 자기장에 의한 결정들의 회전 및 정렬이 가능하다

고 할 수 있다 (그림 1). 이러한 이론적 접근을 통해 자기선속과 물질의 자화율 및 부피 간 관계식을 유도할 수 있다. 해당 수식은 어떤 크기의 자화율 및 부피를 갖는 물질의 입자를 회전시키기 위해 외부에서 가해주어야 할 최소한의 자기선속 크기를 나타낸다. 앞서 그림 1에 제시한 바와 같이, 상온에서 LCO의 자화율 크기는 $10^{-3} \text{ emu mol}^{-1}$ 수준인 것으로 파악되었다. 사용된 상용 LCO의 median diameter (D_{50})가 약 $30 \mu\text{m}$ 임을 감안하고 상기 자화율을 그림 1에서의 수식에 적용하면, 상용 LCO의 구성 입자를 회전시키기 위해 외부에서 가해야 하는 자기선속의 최소 크기는 약 3.7 Tesla로 계산되었다.

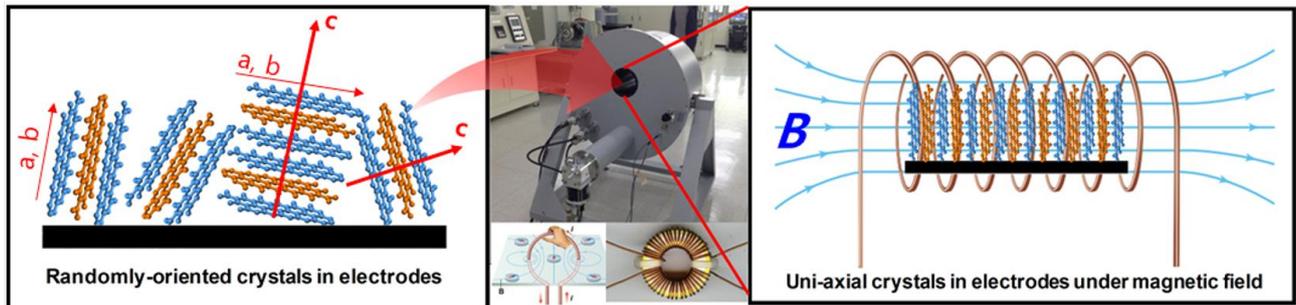


그림 2. 전극집전체에 도포된 LCO 슬러리의 자기선속 노출을 위한 초전도자석 이용 공정 및 강자기장 인가 전후 LCO 결정방향 제어 개념도

LCO에 상기 도출된 자기장을 부여하기 위해 초전도자석을 사용하였다. 결정들의 안정적인 회전 및 정렬을 위하여 excess로 4.0 Tesla 수준의 강자기장을 초전도자석에서 조성하였고(50 A, 0.3 V, ramping rate: 0.01 A/sec, Temperature < 4 K), 자기선속의 방향은 수평으로 설정하였다 (그림 2). 상기 실험부분에서 설명한 바와 같이 전극집전체에 LCO 슬러리를 도포한 직후 초전도자석에 주입하여 강자기장에 약 10분 간 유지하고 열풍을 공급, 건조함으로써 LCO 전극(LCO-mf)을 확보하였다. LCO-mf에 대한 XRD 분석을 실시하고 이를 자기장에 노출시키지 않은 pristine 전극(LCO)의 XRD 결과와 비교하였다. 그림 3에 따르면, LCO 및 LCO-mf는 모두 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 계 rock-salt layered structure 구조(JCPDS card No. 75-0532)를 갖는 것으로 관찰되었다. 자기장 인가 전후 결정의 변화를 더 상세히 비교하기 위하여 LCO 및 LCO-mf를 비교하였을 때, LCO-mf의 (003)면 특성 피크가 크게 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 이는 자기장으로 인하여 LCO 입자의 결정들이 회전하여 c-plane이 전극집전체 표면과 수직하게 정렬되었기 때문인 것으로 생각된다. 자기장 인가 전후 나타나는 전극 결정에서의 변화를 정량적으로 해석하기 위하여 결정 배향도를 수치상으로 계산하고자 하였다. 이를 위하여 결정의 c-plane으로부터 LCO의 각 결정면(hkl)들이 어느 정도의 각을 이루며 구성되어 있는지를 나타내는 relative facial angle (θ_{RFA}) 개념을 도입하였다 (수식 2).

$$\theta_{RFA} = \frac{\sum (I_{hkl} \times \theta_{hkl})}{\sum I_{hkl}} \dots\dots\dots \text{(수식 2)}$$

상기 수식에서 I_{hkl} 은 XRD 패턴 상 각 (hkl)면의 피크 세기, θ_{hkl} 은 각 (hkl)면과 c-plane이 이루는 접촉각을 나타낸다. 어떤 결정체의 c-plane (i.e., (00l))이 XRD 분석면과 수평으로 정렬되어 있을수록 θ_{RFA} 값은 0°에 수렴해가는 반면, 해당 결정체의 ab-plane (i.e., (h00) or (0k0))이 분석면과 수평으로 정렬되어 있을수록 θ_{RFA} 값은 90°에 근접해간다 (그림 3). XRD 분석결과로부터 LCO 및 LCO-mf의 I_{hkl} 값들을 얻고 θ_{hkl} 값들과 함께 그림 3에 제시하였다. I_{hkl} 및 θ_{hkl} 를 이용하여 LCO 및 LCO-mf의 θ_{RFA} 를 계산한 결과, LCO-mf가 LCO 보다 약 3배 높은 θ_{RFA} 값을 보였다. 이

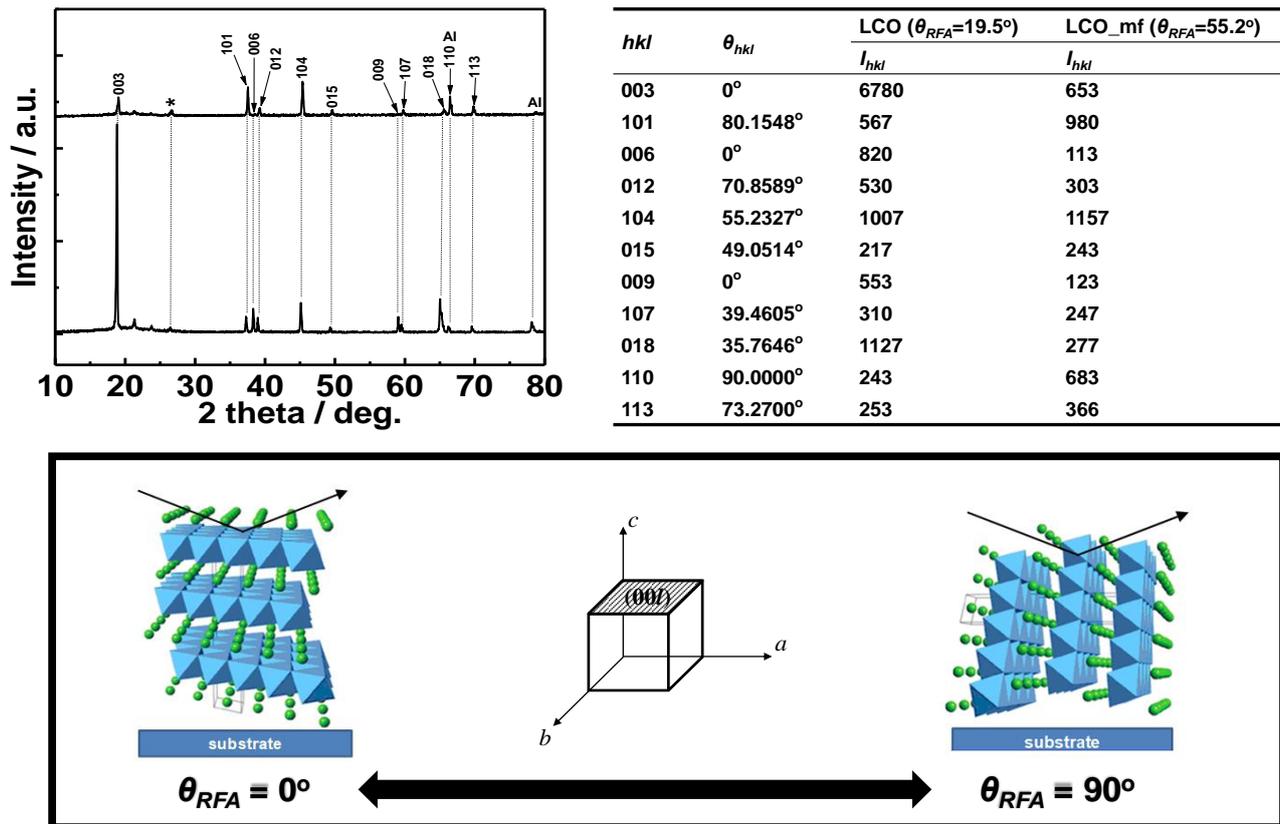


그림 3. 결정배향 전후 샘플들의 결정구조 변화를 나타내는 XRD 분석 결과 및 이를 이용한 relative facial angle (θ_{RFA}) 계산 (위) 및 관련 개념도 (아래).

는 자기장을 인가하였을 때, LCO 결정들의 c-plane이 전극집전체에 대해 수직으로 놓여 있을 확률이 수평으로 놓여 있을 확률보다 훨씬 높다는 것을 의미한다. 즉, 자기장을 수평으로 가했을 때 LCO 결정의 c축이 자화용이방향으로 작용하여 자기장 방향과 평행하게 놓였다고 생각할 수 있다. 그림 1에서 보인 바와 같이, LCO는 Néel temperature 보다 높은 온도에서 상자성 거동을 보이는데, 상자성체는 c축이 자화용이방향으로 작용하므로(i.e., $\chi_c > \chi_{a, b}$) 상기 실험 결과와 일치하는 것을 알 수 있다.

상기 c-plane이 전극집전체에 대해 수직으로 정렬되는 결정배향성을 통해 리튬이차전지 구조에서 리튬이온들의 삽입 및 탈리 등 출입이 자유로운 구조가 구현되어 리튬이온전도도가 향상될 수 있을 뿐만 아니라 결정배향성으로 인한 전기전도도 향상을 기대할 수 있다. 리튬이온전도도 및 전기전도도 향상은 리튬이차전지 구성 시, 두께 증가 및 높은 로딩량에 따라 필연적으로 수반되는 출력밀도 감소를 최소화할 수 있고, 이를 통해 high rate에서의 capacity 증가 및 높은 에너지 밀도가 기대된다.

참고문헌

1. 전자부품연구원 (KETI) 차세대전지연구센터, "리튬이차전지 소재산업 동향보고서" (2013).
2. H. Yamada et al., "Fabrication of the oriented LiCoO₂ sheet using a strong magnetic field", J. Ceram. Soc. Jpn. **119**, 701-705 (2011).
3. J. Billaud et al., "Magnetically aligned graphite electrodes for high-rate performance Li-ion batteries", Nat. Energy **1**, 1-6 (2016).
4. Y. Sakka et al., "Textured development of feeble magnetic ceramics by colloidal processing under high magnetic field", J. Ceram. Soc. Jpn. **113**, 26-36 (2005).