

## Synthesis of cathode material for sodium ion batteries using dry vibration milling

Yeon-Woo Lee, Han-Jun Kim, Yeonhui Kang and Chang-Sam Kim<sup>†</sup>

Center for Energy Convergence, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 02792, Korea

(Received April 18, 2017)

(Revised April 18, 2017)

(Accepted April 19, 2017)

**Abstract** Two milling methods, dry vibration milling and wet ball milling, were used to prepare  $\text{Na}_{2/3}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$  powders as a cathode material for sodium ion batteries. The morphology and electrochemical property of the two powders with different milling processes were compared to each other. The particle size is less than  $1\ \mu\text{m}$  in the dry vibration milled powder, while lots of larger particles than  $1\ \mu\text{m}$  were found in the wet ball milled one. The single phase of  $\text{Na}_{2/3}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$  was obtained in the temperature range of  $875\sim 900^\circ\text{C}$ . The discharge capacity and discharge voltage of the powder prepared by the dry process were higher than those of one prepared by the wet process.

**Key words** Sodium ion battery, Dry vibration milling, Acoustic mixer, Milling effect, Hygroscopic property

## 건식 진동밀을 이용한 나트륨이온전지 양극활물질 합성

이연우, 김한준, 강연희, 김창삼<sup>†</sup>

한국과학기술연구원 에너지융합연구단, 서울, 02792

(2017년 4월 18일 접수)

(2017년 4월 18일 심사완료)

(2017년 4월 19일 게재확정)

**요약** 건식 진동밀과 습식 볼밀로 출발원료를 혼합/분쇄하여 나트륨이온전지용 양극활물질인  $\text{Na}_{2/3}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ 를 합성하여 특성을 비교하였다. 건식 진동밀로 혼합/분쇄한 분말은 습식 볼밀한 분말보다 더 미세한  $1\ \mu\text{m}$  이하의 입자였으며,  $875\sim 900^\circ\text{C}$ 에서 열처리 하였을 때 단일상을 얻을 수 있었다. 또한 전지 특성도 건식 진동밀을 사용한 분말이 습식 공정으로 합성한 분말보다 방전용량이 크고 방전 전위도 높게 나왔다.

### 1. 서론

리튬이온전지는 에너지밀도와 출력밀도가 높아 소형 휴대용 전자기기와 전동공구, 전기자동차 및 전력저장용으로 이용 범위가 확대되고 있다[1, 2]. 특히 최근에 하이브리드 자동차와 전기자동차의 수요가 늘어나고, 풍력 발전이나 태양광 발전에 의한 전력공급량이 늘어남에 따라서 이차전지 수요가 급속히 증가할 것으로 예상되고 있다. 리튬이온전지의 이온전도체인 리튬의 매장량은 세계적으로 고르게 분포하지 않고 볼리비아, 칠레, 아르헨티나 등의 남미 지역에 80% 이상이 매장되어 있으며, 매장량도 많지 않아 리튬이온전지의 수요가 급증하면 리

튬 원료가 크게 부족하게 되리라 예상되고 있다[3, 4]. 반면 나트륨은 광물뿐만 아니라 해수에 다량 함유되어 있어 자원이 고갈될 염려가 없는 원소이기 때문에 나트륨이온을 이동매체로 하는 나트륨이온전지를 개발하려는 노력이 활발하게 진행되고 있다[3-8].

나트륨이온은 리튬이온보다 원자번호가 크고 이온반경이 크기 때문에 나트륨이온전지의 양극활물질은 리튬이온전지의 양극활물질 보다 이론용량이 약간 작고, 율특성과 사이클 특성이 떨어지는 단점이 있다. 또한 나트륨은 리튬 보다 수분과의 반응성이 좋기 때문에 나트륨이 포함된 양극활물질을 제조하는 공정과 전지를 조립하는 공정에서 수분과의 접촉에 세심한 주의를 기울일 필요가 있다[9, 10]. 본 연구는 출발원료를 건식 진동밀로 혼합하여 합성한 나트륨이온전지 양극활물질과 무수알콜을 사용하여 습식 혼합하여 합성한 양극활물질의 전지특성

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: cskim@kist.re.kr

을 비교한 결과이다. 건식 혼합을 하게 되면 건조과정이 없어 공정이 단순해질 뿐만 아니라 수분과의 접촉 기회를 줄일 수 있는 장점이 있다.

## 2. 실험 방법

합성한 양극활물질의 조성은  $\text{Na}_{2/3}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ 이다. 출발 원료는  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (99 % Daejung),  $\text{NiO}$ (99 % Sigma Aldrich),  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ (98 % Alfa Aesar)를 사용하였다. 열처리 중에 발생할 수 있는 Na의 휘발을 고려하여  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 을 5 % 과잉이 되게 각각의 원료를 조성에 맞게 평량하였다. 건식 혼합은, 평량한 출발원료를 직경 5 mm 지르코니아 볼이 채워진 유리병에 넣어 밀폐한 후 진동밀(Resodyn™ Acoustic Mixers, Inc., LabRAM 1)을 사용하여  $490 \text{ m/sec}^2$ 의 가속으로 10분 혼합하였다. 습식 혼합은 평량한 출발원료를 직경 10 mm 지르코니아 볼과 함께 지르코니아 포트에 넣어 무수알코올을 용매로 하여 300 rpm으로 1시간 유성볼밀(Fritsch, Pulverisette 5)하였다. 혼합한 슬러리를 이베퍼레이터로 알코올이 거의 휘발하여 분말 상태가 될 때까지 건조한 후,  $110^\circ\text{C}$ 의 오븐에서 24시간 유지하여 완전히 건조하였다. 건조한 분말을 직경 10 mm 두께 5 mm인 디스크형 펠렛으로 만

들어 도가니에 넣고 박스로에서 승온속도를  $5^\circ\text{C}/\text{분}$ 으로 하여 900, 950, 975,  $1000^\circ\text{C}$ 로 승온하고 12시간 동안 유지한 후 자연냉각 시켰다. 열처리한 분말을 주사전자현미경(FEI, Inspect F)으로 관찰하고, X-선회절(Rigaku, D/MAX-2500V)로 결정상을 분석하였다.

열처리를  $900^\circ\text{C}$ 에서 하여 합성한 양극활물질을 상대극으로 Na를 사용하여 코인셀(CR2032)로 조립하여 충방전 용량 변화를 2.0~3.8 V와 2.0~4.5 V 전위에서 충방전 속도를 0.02-1C로 변화시키면서 측정하였다. 양극관은 활물질, 도전재(Denka Black), 바인더(Polyvinylidene fluoride)의 무게비를 85 : 10 : 5로하고, NMP(1-methyl-2-pyrrolidone)를 첨가하여 페이스트로 만든 다음, Al 호일 위에  $100 \mu\text{m}$  두께로 캐스팅하여  $80^\circ\text{C}$  오븐에서 3시간 건조 후 다시  $100^\circ\text{C}$  진공오븐에서 24시간 건조하여 만들었다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 혼합과 열처리 조건을 달리한 시편의 XRD 결과이다. 혼합조건에 관계 없이  $875^\circ\text{C}$ 와  $900^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 시편에서 단일상의  $\text{Na}_{2/3}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ 가 합성되었다. 열처리 온도가  $950^\circ\text{C}$  이상이 되면 (004) 피크 왼쪽에 미지상이 나타났으며, 반응하지 않은  $\text{NiO}$ 가 남았다.

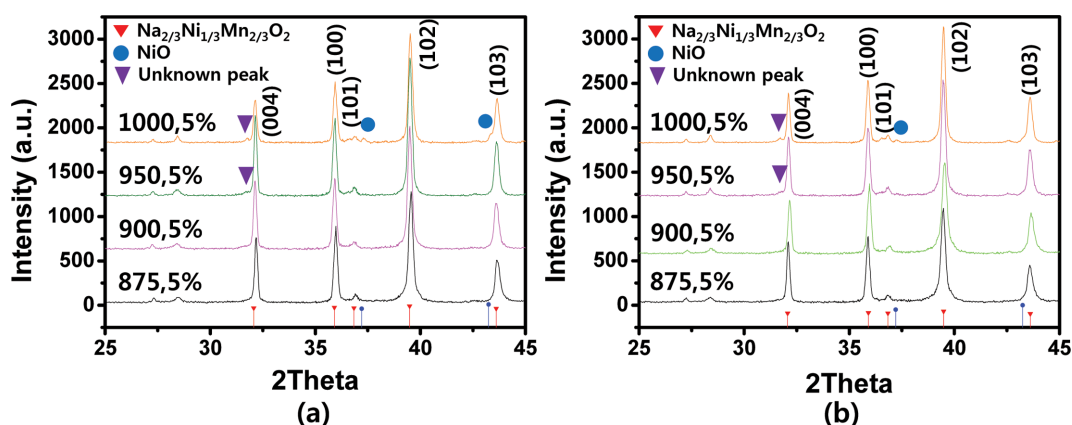


Fig. 1. XRD patterns of synthesized  $\text{Na}_{2/3}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$  powders: (a) wet ball milled and (b) acoustic vibration milled.

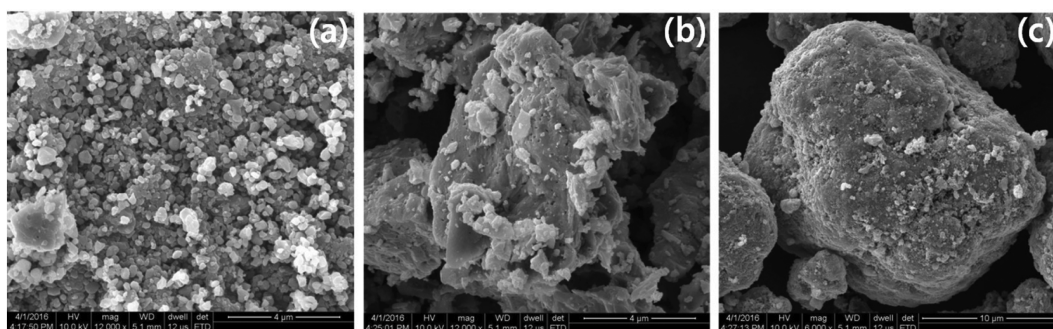


Fig. 2. SEM micrographs of starting chemicals; (a)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , (b)  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , and (c)  $\text{NiO}$ .

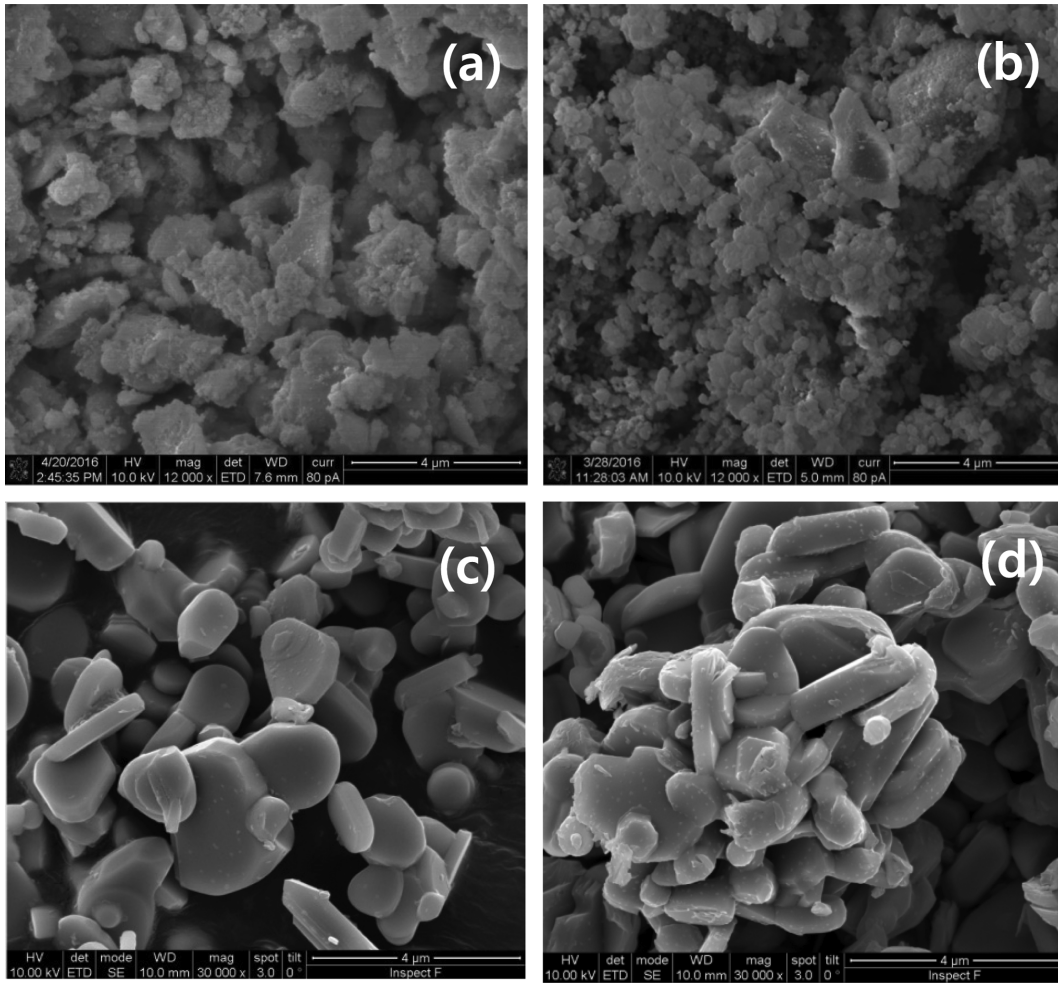


Fig. 3. SEM micrographs of just milled powders: (a) wet ball milled and (b) acoustic vibration milled, and heat treated powders at 900°C: (c) wet ball milled and (d) acoustic vibration milled.

이 결과에서 열처리 온도는 875~900°C가 최적인 것을 알았다. Fig. 2는 출발원료의 주사전자현미경 사진이다.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 의 입경은 1  $\mu\text{m}$  이하로 작으나,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 의 입경은 3~5  $\mu\text{m}$ 이고  $\text{NiO}$ 의 입경은 5~15  $\mu\text{m}$ 로 매우 큰 것을 알 수 있다. 따라서 혼합 공정에서 출발원료가 잘 분쇄되어야 균일한 혼합물을 얻을 수 있는 것을 알 수 있다. Fig. 3은 진동밀과 습식 불밀한 후의 혼합 분말과 이를 900°C에서 열처리한 분말의 주사전자현미경 사진이다. 진동밀한 Fig. 3(a)와 습식밀한 (b) 모두에서 3  $\mu\text{m}$  이상은 큰 입자는 관찰되지 않았으며, 습식 불밀한 분말에는 1~2  $\mu\text{m}$  크기의 입자가 다수 관찰되는 것과 비교하여 진동밀한 분말에서는 대부분의 입자가 1  $\mu\text{m}$  이하였다. 진동밀에서의 분쇄 효과가 습식 불밀보다 좋은 결과를 얻었다. 이는 습식 불밀에서 직경 10 mm의 볼을 사용한대 비하여 진동밀에서 직경 5 mm의 작은 볼을 사용한 것이 하나의 원인이기도 하겠지만, 490  $\text{m}/\text{sec}^2$ 의 가속도를 진동밀을 하면 10분 정도의 짧은 시간에 건식으로도 우수한 분쇄 효과를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 3(b)와 (d)는 각각 진동밀과 습식 불밀하여 열처리한 분말 사진이다. 두 분말 모두 판상을 하고 있으며 직경이 1~2  $\mu\text{m}$ 로 차이가 없었다. 분말 형성에서는 건식 진동밀하여 합성한  $\text{Na}_{2/3}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$  분말과 습식 불밀하여 합성한 분말과 차이가 없음을 알 수 있었다.

Fig. 4와 5는 습식 혼합한 분말과 건식 진동밀한 분말을 양극으로 하여 조립한 셀로 충방전 속도를 변화시키면서 각각 2.0~3.8 V와 2.0~4.5 V 범위에서 충방전 곡선이다. 충방전 전위 범위가 2.0~3.8 V에서 두 분말 모두 충방전 속도에 따른 충전 및 방전 용량의 차이는 거의 없었다. 여기에서 1/50C는 완전히 충전 또는 방전하는데 소요되는 시간이 50시간을, 1/10C는 10시간을 의미한다. 한편 Fig. 5는 충방전 속도를 1/10C에서 1C로 빠르게 하면서 2.0~4.5 V에서 충방전한 결과로, 두 분말 모두 충방전 속도가 빨라짐에 따라서 용량이 감소하고 있었다. 그러나 방전곡선에서 전압평탄구간이 나타나는 전위가 건식 진동밀로 혼합한 분말에서 약간 높았다. 방전 전위가 높게 나오는 것은 전지 내부 저항이 낮고 출력이나

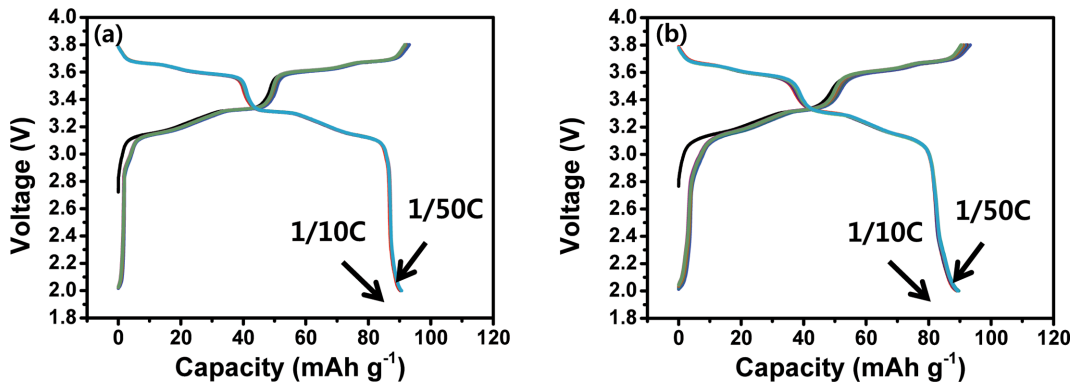


Fig. 4. Charge-discharge curves in the voltage range of 2.0~3.8 V: (a) wet ball milled and (b) acoustic vibration milled powders.

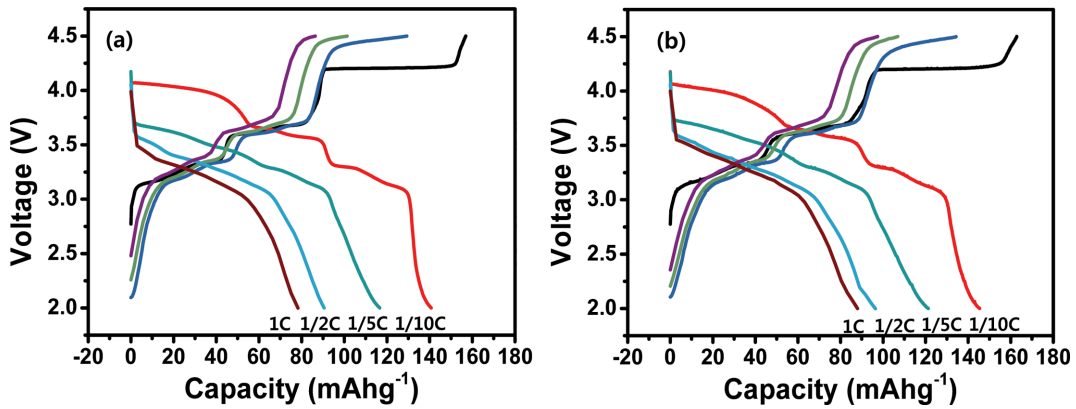


Fig. 5. Charge-discharge curves in the voltage range of 2.0~4.5 V: (a) wet ball milled and (b) acoustic vibration milled powders.

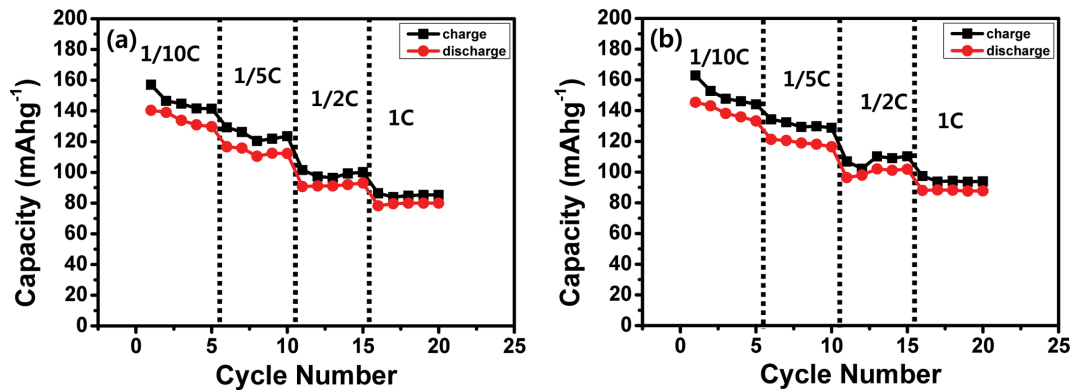


Fig. 6. Rate performance of (a) wet ball milled and (b) acoustic vibration milled powders heat treated at 900°C.

에너지 밀도 높다는 것을 의미한다. Fig. 6은 2.0~4.5 V에서 충방전 속도를 달리하여 5사이클 씩 충방전하였을 때 용량변화를 나타낸 것이다. 첫 충방전 용량은 습식 혼합한 분말에서 각각 157과 140 mAh·g<sup>-1</sup>이고, 건식 진동밀한 분말에서 163과 145 mAh·g<sup>-1</sup>이었다. 건식 진동밀한 분말의 방전용량이 C/5와 C/2에서 모두 5% 정도 습식에 의한 분말보다 높았다. 특히 1C에서는 건식 진동밀한 분말의 방전용량이 88 mAh·g<sup>-1</sup>으로 습식의

78 mAh·g<sup>-1</sup>보다 13% 높았다.

수분에 민감한 나트륨이온전지의 활물질을 수분과의 접촉을 최소로 하기 위해서 건식 진동밀로 출발원료를 혼합/분쇄하였다. 이렇게 혼합/분쇄한 분말은 1 μm 이하의 입경을 가졌으며, 875~900°C에서 열처리하였을 때 단 일상을 얻을 수 있었다. 또한 합성한 분말로 조립한 전지는 습식으로 합성한 분말을 사용한 전지보다 방전용량이 크고 방전 전위도 약간 높은 좋은 특성을 나타내었다.

#### 4. 결 론

나트륨은 리튬에 비하여 자원이 풍부하고 가격이 저렴하기 때문에 나트륨이온전지가 실용화되어 나트륨 수요가 급증하더라도 가격이 급등하거나 수급이 어려워질 염려가 없을 것으로 예상되어 리튬이온전지 다음 세대의 전지로 주목을 받고 있다. 그러나 나트륨이온전지의 활물질은 리튬이온전지 활물질 보다 수분과의 반응성이 높기 때문에 활물질 제조 공정에서 엄격한 수분관리를 해야 한다. 특히 습식혼합공정은 수분과 접촉할 가능성이 매우 크므로 이를 건식혼합공정으로 대체하는 것은 공정 단순화만이 아니라 활물질 품질에도 긍정적인 영향을 미칠 것으로 기대된다. 진동시의 가속도를  $490 \text{ m/sec}^2$ 로 빠르게 하여 건식 혼합/분쇄하여 합성한  $\text{Na}_{2/3}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$  양극활물질과 습식 볼밀로 혼합/분쇄하여 합성한 활물질의 분말 특성 및 셀의 전기화학적 특성을 비교하였다. 그 결과 진동밀로 10분간 혼합/분쇄한 분말의 입경은  $1 \mu\text{m}$  이하로, 유성밀로 1시간 혼합/분쇄한 분말보다 입경이 작아진 것을 확인하였다. 또한 2.0~4.5 V, 1C에서의 방전전류는, 진동밀로 혼합/분쇄한 활물질이  $88 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 으로 습식의  $78 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 보다 13% 높았다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구원 녹색도시기술플래그십 연구사업("Beyond LIB 나트륨 이차전지 원천기술 개발", 과제번호; 2E27090)의 지원으로 수행되었습니다.

#### References

- [1] M.D. Slater, D. Kim, E. Lee and C.S. Johnson, "Sodium-ion batteries", *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 947.
- [2] D.H. Lee, J. Xu and Y.S. Meng, "An advanced cathode for Na-ion batteries with high rate and excellent structural stability", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 3304.
- [3] R.J. Clement, P.G. Bruce and C.P. Grey, "Review-manganese-based P2-type transition metal oxides as sodium-ion battery cathode materials", *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A2589.
- [4] H.T. Kim, S.I. Kim, H.L. Choi, W.I. Park and C.S. Kim, "Effect of Zn/NaCl ratios on the charge/discharge performance in Na-ZnCl<sub>2</sub> battery", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 25 (2015) 74.
- [5] S. Kim, D. Seo, X. Ma, G. Ceder and K. Kang, "Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: potential alternatives to current lithium-ion batteries", *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 710.
- [6] H. Pan, Y. Hu and L. Chen, "Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage", *Energy & Environmental Science* 6 (2013) 2338.
- [7] J. Qian, X. Wu, Y. Cao, X. Ai and H. Yang, "High capacity and rate capability of amorphous phosphorus for sodium ion batteries", *Angew. Chem. Int. Ed.* 125 (2013) 4731.
- [8] Y. Park, D. Seo, H. Kwon, B. Kim, J. Kim, H. Kim, I. Kim, H. Yoo and K. Kang, "A new high-energy cathode for a Na-ion battery with ultrahigh stability", *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 13870.
- [9] X. Ma, H. Chen and G. Ceder, "Electrochemical properties of monoclinic  $\text{NaMnO}_2$ ", *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A1307.
- [10] S.H. Kim, D.S. Bae, C. Kim and J.G. Lee, "Na-ion anode based on  $\text{Na}(\text{Li,Ti})\text{O}_2$  system: Effects of Mg addition", *J. Kor. Ceram. Soc.* 53 (2016) 282.