

Li_{1-x}Mn₂O₄(0 ≤ x ≤ 0.075)의 전기화학적 특성 연구

A study on electrochemical characteristic of Li_{1-x}MnO₄(0 ≤ x ≤ 0.075).

박종광*, 고건문*, 김민기**, 이남재***, 임석진*, 한병성****

(Jong-Kwang Park, Gon-Mun Go, Min-Ki Kim, Nam-Jae Lee, Suck-Jin Yim, Byoung-Sung Han)

Abstract

The spinel Li_{1-x}Mn₂O₄ has been synthesized by the solid-state reaction. Li_{1-x}Mn₂O₄ which includes a mixture of LiOH · H₂O and MnO₂ prepared by preliminary heating at 350°C for 12hr. Li_{1-x}Mn₂O₄ fired at temperature range from 750°C for 48hr. The structure and the electrochemical characteristics of spinel to Li_{1-x}Mn₂O₄ which is fabricated by changing sintering condition from starting materials are investigated. The cyclic voltammetric measurement was performed using 3 electrode cells. Electrode specific capacity and cycle life behavior were tested in a 3.0~4.2V range at a constant current density of 0.45mA/cm². To improve the cycle performance of spinel Li_{1-x}Mn₂O₄ as the cathode of 4V class lithium secondary batteries, spinel phases Li_{1-x}Mn₂O₄ were prepared at various lithium. The results showed that discharge capacity of Li_{1-x}Mn₂O₄ varied at lithium quantity decrease with increasing lithium add quantity. The discharge capacities of Li_{0.925}Mn₂O₄ and LiMn₂O₄ revealed 108 and 117mAh/g, respectively.

Key Words(중요용어) : spinel, Li_{1-x}Mn₂O₄, discharge capacity, batteries

1. 서 론

최근 산업이 고도화되고 정보화 사회로 발전함에 따라 통신의 개인화 및 휴대화를 가능케 하는 이동 통신에 대한 수요가 급증하고 있으며, 2000년대에는 통신수요의 절반 이상을 이동 통신이 점유할 것으로 예측된다. 리튬 2차 전지는 1970년대 중반에 금속 리튬과 천이금속 카르코겐 화합물을 이용하여 연구되기 시작하였다. 초기에는 층상구조의 TiS₂를 양극으로 하고 금속 리튬을 음극으로 하였는데 용량 열화나 수지상(dendrite) 성장에 따른 안전성 문제 때문에 사용에 제약을 받았다. 금속 리튬을 채용한 2

차 전지는 사이클 수명, 급속 충전, 안전성 등 실용화에 따른 문제점이 있었지만 음극에 리튬·탄소층간 화합물을 채용하여 이러한 문제점들을 개선하였다.^{1,2,3)} 리튬이온 전지는 종래와 원리를 완전히 달리하는 신형전지이며 양·음극 모두 충방전에 있어서 그 구조는 변하지 않고 리튬이온이 삽입/탈리할 수 있는 재료를 이용하므로 사이클 수명이 길다는 장점과 함께 금속리튬을 이용하지 않으므로 안전성도 아주 높다는 것이 특징이다. 그 재료 구조로서는 리튬이온이라는 유한크기의 이온이 삽입/탈리하므로 리튬이온이 들어가야 될 위치와, 확산 가능한 경로가 필요하다.^{4,5)}

리튬이온 전지에 있어서는 리튬에 대해 0~1V의 전압을 갖는 카본을 많이 사용하므로 3V급의 전압을 얻기 위해서는 4V급의 재료가 필요하다. 리튬이온 전지의 용량을 크게 하는 데는 Li_xMO₂에 있어서 x를 크게 변화시키는 것인데 x의 값은 화학량론적이

* 전북대 전기공학과
** (주)아이티엔
*** 인천국제공항
**** 전북대 전자정보공학부 교수
(E-mail : hbs@moak.chonbuk.ac.kr)

지 않은 경우가 많다.^{6,7,8)} 리튬2차 전지는 삽입반응에 있어서, 고체 중 전하밀도가 가장 높고, 백톤 전위가 가장 낮은 리튬금속을 guest로 하여 고기전력, 대반응량, 고가역성, 그리고 이온전도도의 양위를 꾀하는 것으로 1973년 Steele과 Armond가 제안한 후 많은 연구가 이루어지고 있다.⁹⁾ 리튬이온을 guest로서 받아들일 수 있는 host 화합물로서는 1차원 소상(TiS₃), 2차원 층상(TiS₂), 3차원 채널상 화합물, 그리고 0차원 비결정 화합물(α -V₂O₅)등이 알려져 있다. 양극 연구의 초기 단계에서는 고전도율을 갖춘 공유 결합성 천이금속 칼코게 나이트(TiS₂, NbSe₂)가 유망시 되어 활발한 검토가 이루어져 있다. 80년대 말경부터 전기화학 등량이 작고 고산화력을 갖춘 이온 결합성 채널상 천이금속 산화물(V₂O₅, MnO₂)에 대한 연구가 주류를 이루었다. 실용적인 방전용량을 갖춘 가역 4V 방전반응이 확인된 리튬 함유 천이금속 산화물로서는 LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄가 알려져 있다.^{10,11,12)} 이중 망간을 이용한 스피넬 LiMn₂O₄는 코발트나 니켈에 비하여 가격, 독성 그리고 열적 안정성이 우수하므로 차세대 양극 재료로 많이 연구되고 있다.

본 연구에서는 출발물질로 리튬 염(LiOH·H₂O)과 이산화망간(MnO₂)을 350°C에서 12시간동안 하소한 다음 분쇄 및 불밀을 통하여 분말화 하였고 750°C의 온도에서 48시간동안 리튬의 양을 변화하여 시료를 제조하였다. 리튬의 양을 변화하여 제조한 시료를 양극으로 사용하였고 리튬 금속을 음극과 대극으로 하여 3.0V~4.2V영역에서 0.45mA/cm²의 전류를 인가하였을 때 Li_{1-x}Mn₂O₄의 전기화학적 특성에 관하여 조사하여 가역성을 향상하고자 하였다

2. 실험 방법

출발 물질로 LiOH(Aldrich, 99.99%)와 CMD(WSLi, Sedema)를 정확한 몰비(Li: Mn=1:2)로 측량한 다음 막자 사발을 이용하여 혼합과 분쇄한 다음 350°C의 온도에서 12시간 동안 하소하였고 재 분쇄한 후 공기 중에서 750°C의 온도에서 48시간 동안 재 열처리하여 제조하였다.

리튬의 양을 변화시켜 고상법으로 제조한 Li_{1-x}Mn₂O₄를 양극으로 하였고 금속 리튬(Foot Mineral Co., U.S.A.)을 기준전극과 상대전극으로 사용하였다. 1M LiPF₆/EC: DEC (1:1) (Mitsubishi Chem., Japan)를 전해액으로 사용하였다. 지지체로는 스테인레스 망을 사용하였다. 실험용 전지의 조립은 상대습도 2% 미만인 Dry room

(Harris Environmental System, USA)에서 조립하였다. 열처리 조건을 변화하여 제조한 시료를 양극 활물질하고 도전재와 결합체의 비율을 85 : 10 : 5로 혼합하고 직경 1.6cm의 원형 몰드안에 시료를 균일하게 펼치고 Exmet를 포개어 1톤의 압력으로 압착한 다음 적당한 크기(1x1.3cm)로 절단하였다. 스폿 용접기(spot welder)를 사용하여 전극을 만들었고 전지를 조립할 때까지 70°C의 진공 건조기에서 건조하였다. 음극으로는 금속 리튬(Foot Mineral Co., U.S.A.)을 기준 전극과 상대 전극으로 사용하였다.

음극과 기준 전극은 리튬 포일(foil)을 사용하여 3극 셀 형태로 조립하였다. 순환전위 전류법으로 potentiostat / galvanostat (EG&G, model 273)을 이용하여 3.0~4.5V의 영역에서 0.1mV/s의 주사 속도로 측정하였다. 순환전위 전류법은 전극과 전해액의 계면에 주기적인 전압을 인가하여 발생하는 전류를 관찰하는 방법이다. 측정된 전류를 분석함으로써 전극 계면에서 발생하는 전기화학 반응의 열역학적 및 반응속도 관계를 조사할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

리튬 염(LiOH)과 이산화망간(MnO₂)을 출발물질로 하여 스피넬 Li_{1-x}Mn₂O₄를 제조하였고 XRD패턴을 Fig. 1에 나타냈다. 그림에서 리튬 양을 변화한 시료들 모두 space group Fd3m의 cubic 구조임을 확인하였고 리튬의 양에 따라 (111)면, (400)면 등 전체적인 강도(intensity)값이 증가하고 있음을 알 수 있다. Fig. 2는 Li_{0.925}Mn₂O₄와 LiMn₂O₄를 주사속도 3.0~4.5V의 전압구간에서의 산화-환원 특성을 나타낸 것이다. Fig. 2(a)에 산화-환원곡선이 1 step을 나타내고 있으며 사이클이 진행될수록 전압이 증가되고 있다. 또한 전지의 개로 전압에서 4V까지 산화전류가 미약하게 흐르다가 4.25V까지 급격하게 증가한 후 4.44V에서 환원 피크가 나타났다. Fig. 2(b)에서는 산화-환원 곡선이 2 step으로 4.25V와 4.35V에서 산화곡선이 선명하게 구분되고 있다. Fig. 3은 LiMn₂O₄의 충방전 특성을 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 충방전 곡선에서 2개의 평탄영역을 나타내고 있으며 사이클이 진행할수록 S자 곡선에서 L자 곡선으로 변화되고 있다. 또한 사이클이 진행할수록 용량곡선이 감소되었다.

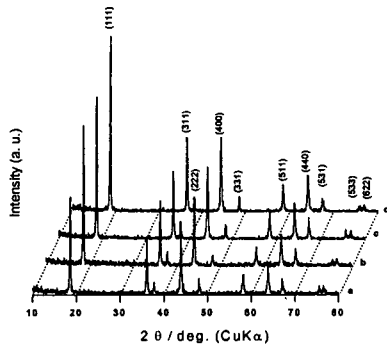


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of spinel

$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$

(a) $\text{Li}_{0.925}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (b) $\text{Li}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_4$

(c) $\text{Li}_{0.975}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (d) LiMn_2O_4

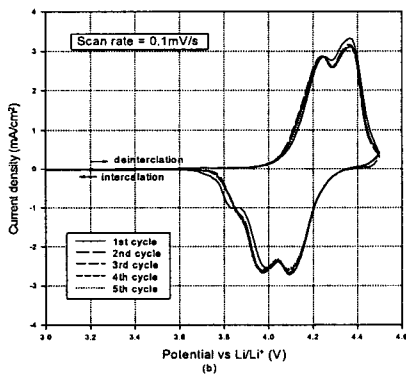
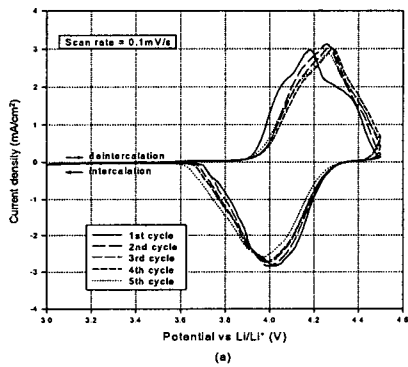


Fig. 2 Cyclic voltammogram of spinel

$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$

(a) $\text{Li}_{0.925}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (b) LiMn_2O_4

Fig. 4는 전류밀도를 변화하였을 때의 사이클에 대한 용량과의 관계를 나타내고 있다. 전류밀도가 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 인가한 경우 충전과 방전 용량이 각각 $128\text{mAh}/\text{g}$, $123\text{mAh}/\text{g}$ 으로 나타났고 전류밀도를 증가한 경우 방전용량이 적게 나타나고 있다.

Fig. 5는 x의 양($0 \leq x \leq 0.075$)을 0.025단계로 변화하여 제조한 경우의 방전용량 값을 나타내었다. 그림에서 x의 양을 0.075 첨가한 $\text{Li}_{0.925}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 의 경우 방전용량 값은 $108\text{mAh}/\text{g}$ 이었고 x의 양을 첨가하지 않은 LiMn_2O_4 는 $117\text{mAh}/\text{g}$ 으로 다른 시료에 방전용량 값이 높게 나타났다. 또한 사이클이 진행할수록 곡선의 개형은 변하지 않았다.

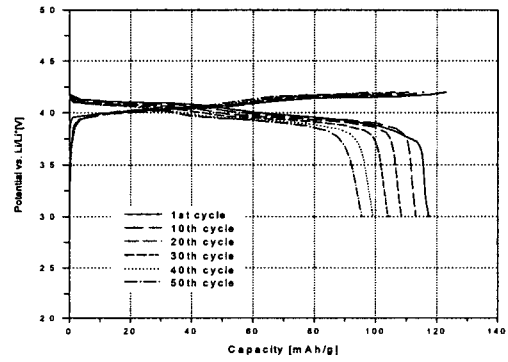


Fig. 3 The charge-discharge curves of

LiMn_2O_4 cell.

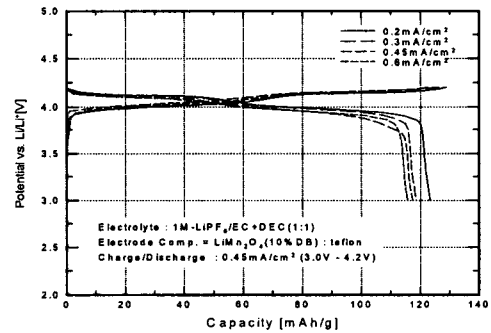


Fig. 4 Capacity curves of spinel LiMn_2O_4

at various current density.

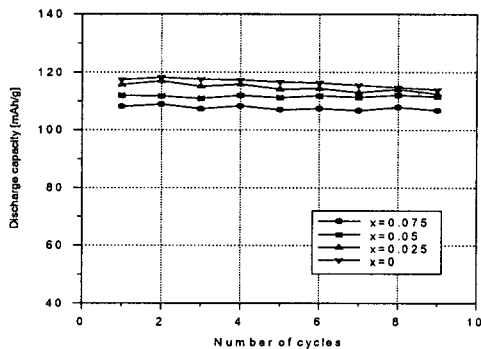


Fig. 5 Discharge capacity curves of spinel $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$.

4. 결 론

리튬의 양을 변화하여 스피넬 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 를 제조한 시료와 리튬 금속을 전극으로 사용하여 전류를 $0.45\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 인가하고 충·방전을 수행한 다음 스피넬 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 의 전기화학적 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 리튬 양을 변화한 시료들 모두 space group $\text{Fd}3\text{m}$ 의 cubic 구조였고 리튬의 양에 따라 (111)면, (400)면 등 전체적인 강도(intensity)값이 증가하고 있다.
- 2) 충방전을 진행할수록 2개의 평탄영역이 나타났으며 S자 곡선에서 L자 곡선으로 변화하였다.
- 3) 리튬의 양($0 \leq x \leq 0.075$)을 변화하였을 때 1회 방전용량 값은 117, 115, 111, $108\text{mAh}/\text{g}$ 로 x 의 값이 클수록 방전용량 값은 적게 나타났다.

참고 문헌

- [1] M. Hughes, N. A. Hampson and S. A. G. R. Karunathilaka, "A Review of Cell Based on Lithium Negative Electrodes (anodes)", *J. Power Sources*, Vol 12, pp.83-144, 1984.
- [2] M. M. Thackeray, L. A. de Picciotto, A. de Kock, P. J. Johnson, V. A. Nicholas and K. T. Adendorff, "Spinel Electrodes for Lithium Batteries - A Review", *J. Power Sources*, Vol 21, pp.1-8, 1987.
- [3] T. Nohma, Y. Yamamoto, I. Nakane and N. Furukawa, "Improvement of lithium-containing manganese dioxide as positive material for lithium secondary batteries", *J. Power Sources*, Vol. 39, pp.51-57, 1992.
4. Z. Liu, A. Yu and J. Y. Lee, "Cycle life improvement of LiMn_2O_4 cathode in rechargeable lithium batteries", *J. Power Sources*, Vol. 74, pp.228-233, 1998.
5. H. Huang and P. G. Bruce, "A 4V Lithium Manganese Oxide Cathode for Rocking-Chair Lithium-Ion Cells", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 141, No. 9, September, pp.L106-L107, 1994.
6. J. Cho, J. Guan and M. Liu, "Electrochemical properties of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ composite electrode in cells based on glass-polymer composite electrolytes",
6. I. J. Bahl & Bhatia, *Microstrip antenna*, Artech House, 1992.
7. R. F. Harrington and C. Wei, "Losses on multiconductor transmission lines in multilayered dielectric media," *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, vol. 32, pp. 702-707, 1984.
8. A. Amadouche and J. Chilo, "Optimum computation of capacitance coefficients of multilevel interconnecting lines for advanced package," *IEEE Trans. Comp. Hybrids. Manufact. Technol.*, vol. 12, 1989.
9. M. A. Richard, K. B. Bashin, P. C. Claspy, "Superconducting microstrip antennas: an experimental comparison of two feeding methods," *IEEE Trans on Antenna and Propagation*, Vol. 41, No. 7, pp.967-974 July 1993
10. T. Konaka, M. Sato, H. Asano, and S. Kubo, "Relative permittivity and dielectric loss tangent of substrate materials for high- T_c superconducting film," *J. Superconductivity*, vol. 4, no. 4, pp 283-288, 1991.
11. H. A. Wheeler, "The radiansphere around a small antenna," *Proc. IRE.*, Vol. 47, pp. 1325-1331, Aug. 1959.