

리튬 폴리머 전지용 LiMnO_2 정극의 도전제에 따른 전기화학적 특성

Electrochemical Properties of LiMnO_2 Cathode as a Function of Addition of Electric Active Materials for Lithium Polymer Batteries

조영재*, 김종욱**, 구할본*
(Young-Jai Cho*, Jong-Uk Kim**, Hal-Bon Gu*)

Abstract

The properties of LiMnO_2 was studied as a cathode active material for lithium polymer batteries. LiMnO_2 cathode active materials were synthesized by the reaction of $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and Mn_2O_3 at various temperature under argon atmosphere. For lithium polymer battery applications, the LiMnO_2 cell was characterized electrochemically by charge-discharge experiments and a.c. impedance spectroscopy. And the relationship between the characteristics of powders and electrochemical properties was studied in this research. A maximum discharge capacity of 160-170 mAh/g for α - LiMnO_2 cell was achieved. Used that SP270 as electric active material in LiMnO_2 , it is excellent than property of electric active material used Acetylene black or KS6 at charge/discharge capacity.

Key Words : LiMnO_2 , Cathode, Lithium polymer battery, A.C impedance

1. 서론

최근들어 video 캠코더, cellularphone 등의 휴대용 전기·전자기기의 소형화, 경량화 및 고성능화 추세에 따라 이들 전기·전자기기의 전원으로 사용되는 전지는 에너지 밀도가 높은 고성능 이차 전지가 요구되고 있으며, 또한 환경오염 문제가 없는 무공해 전지 개발의 필요성과 중요성이 대두되고 있다.[1-2] 리튬 이차 전지의 정극 활물질로서 LiCoO_2 , LiNiO_2 와 같은 층상형 구조의 혼합물이 사용되어 왔으나 재료가 비싸고 제조가 어렵기 때문에 저렴한

스피넬 구조의 LiMn_2O_4 가 많이 주목을 받고 있다. 그러나, LiMn_2O_4 는 충방전이 진행되는 동안 급격한 용량 감소와 짧은 사이클 수명 때문에 LiCoO_2 와 같은 층상형 구조를 가지며 높은 이론용량을 가진 LiMnO_2 에 대한 연구가 현재 더불어 진행중이다. LiMnO_2 는 고상법에 의해서 합성될 수 있으며 우수한 사이클 특성을 보인다.[3-4]

본 연구에서는 LiMnO_2 정극 활물질을 열처리 온도에 따라 제조하여 제조된 정극 활물질에 대해서 도전제 종류를 달리하여 cell을 구성한 후, 전기화학적 특성, 임피던스 특성, 충방전 특성 및 cycle 수명 등의 연구를 수행하였다.

* 전남대학교 전기공학과
(광주광역시 북구 용봉동 300,
Fax: 062-530-0077
E-mail : arang03@hanmail.net)
** 전북대학교 전자정보사업단

2. 실험

2.1 LiMnO_2 의 제조

α - LiMnO_2 는 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 Mn_2O_3 를 출발 물질로

하여 제조 하였다. 혼합물은 450°C에서 5시간동안 1차 열처리 하였고, 2차 열처리는 650°C에서 800°C까지의 열처리 온도조건으로 각각 12시간동안 열처리 하여 최적의 LiMnO_2 제조 조건을 파악하였다. 열처리는 아르곤 분위기에서 수행하였으며, 시료는 냉각 후 유발로 미세하게 분쇄하였다. Li:Mn의 몰비는 1.1:1로 제조하였는데 이것은 전기화학적 반응성을 증가시키기 위한 것이다.[5]

2.2 전극의 제조.

전극 제조는 정극 활물질로 80wt% LiMnO_2 에 15wt% SP270, Acetylene black과 KS6를 도전재로 첨가하였고 5wt%의 PVDF(polyvinylidene fluoride)를 결합제로 첨가하여 NMP(N-methylpyrrolidene) 용매에 녹여 균일하게 혼합한 후, Al foil에 도포하여 90°C로 건조하였다. 건조된 전극을 roll press로 압착한 후 2cm×2cm로 절단하여 전극을 제조하였고, 마지막으로 12시간동안 110°C로 진공 건조하였다.

2.3 순환전압전류측정 및 충방전 실험.

제조한 LiMnO_2 전극은 25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 고분자 전해질을 사용하여 cell을 구성한 뒤, 전기화학적 특성을 알아보기 위하여 0.2mV/sec의 주사속도로 2.2V~4.3V의 전압영역에서 수행하였고, 0.1mA/cm²의 전류밀도로 2.2V~4.3V의 전압영역에서 충방전 특성을 측정하였으며 충방전 사이클시 저항 변화를 알아보기 위해 Zahner Elektrik사의 IM6 Impedance measurement system을 이용하여 임피던스를 측정하였으며 이 때, 교류전압의 진폭은 50mV였고 주파수는 2MHz~10mHz로 변화시켰다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 열처리 온도에 따라 제조된 LiMnO_2 를 정극 활물질로 25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 고분자 전해질에 LiMnO_2/Li cell을 구성하고 2.2V~4.3V의 전압영역에서 0.2mV/sec의 주사속도로 측정한 순환전압전류 측정 결과를 나타낸 것이다. 충전에 해당하는 LiMnO_2 의 산화 과정은 Li^+ 이온이 deintercalation되기 시작하여 3.3V에서 첫 번째 산화 피크, 4.1V에서 두 번째 산화 피크 및 4.3V에서 세 번째 산화 피크가 나타났다. 한편 방전에 해당하는 Li^+ 이온의 intercalation, 즉, LiMnO_2 의 환원 과정에서는 3.9V 및 4.1V에서 두 개의 작은 환원 피크와 2.7V에서 큰 환원 피크를 볼 수 있었다. 이것으로 LiMnO_2 의 이온의 intercalation/deintercalation은 여러 단계의 전

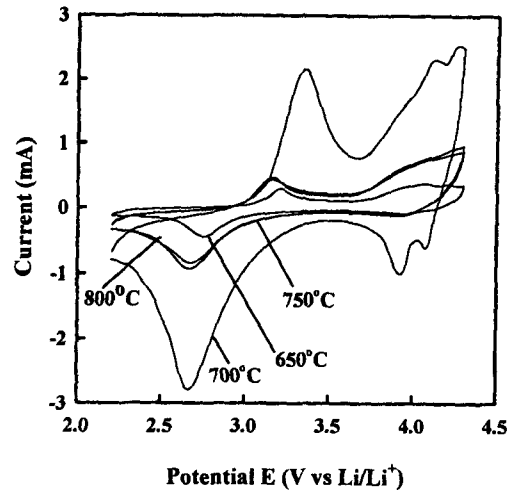


그림 1. LiMnO_2/Li 전극의 순환전압전류특성
Fig 1. Cyclic voltammogram of LiMnO_2/Li cell

기화학적 반응이 일어남을 알 수 있었다.

그림 2는 열처리 온도에 따라 제조된 LiMnO_2 를 정극 활물질로 하여 구성한 cell의 충방전 특성을 알아보기 위하여 각각 2.2V~4.3V의 전압 영역과 0.1mA/cm²의 전류밀도로 충방전을 행하였을 때의 방전 용량을 나타내고 있다. 700°C에서 열처리한 정극 활물질이 750°C, 800°C에서 열처리한 정극 활물질보다 높은 방전 용량을 나타내는데 이것은 700°C

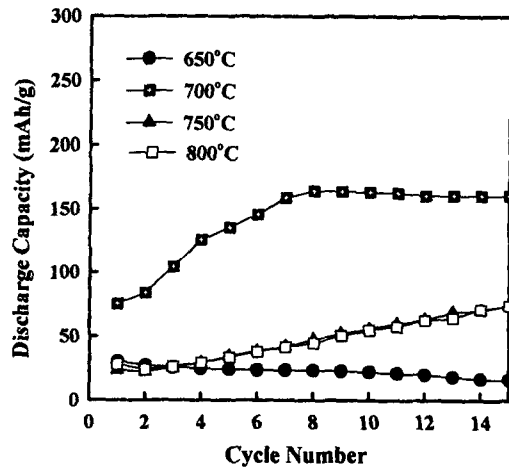


그림 2. 열처리 온도에 따른 LiMnO_2 전극의 방전 용량
Fig 2. Discharge capacity of LiMnO_2 cell as a function of heat treatment temperature

에서의 LiMnO_2 의 결정 성장이 750°C , 800°C 에 비해 상대적으로 억제되어 결정내의 공간이 많이 확보되면서 intercalation/deintercalation이 용이하기 때문인 것으로 판단된다.

그림 3은 700°C 에서 제조된 LiMnO_2 정극 활물질에 $2.2\text{V}\sim 4.3\text{V}$ 의 전압 영역과 각각 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$, $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$, $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 충방전을 행하였을 때의 방전 용량을 나타내고 있다. 전류 밀도를 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 하였을 때 가장 높은 방전 용량을 나타내는데 이것으로 전류밀도가 낮을수록 방전 용량이 높게 나타남을 알 수 있었다.

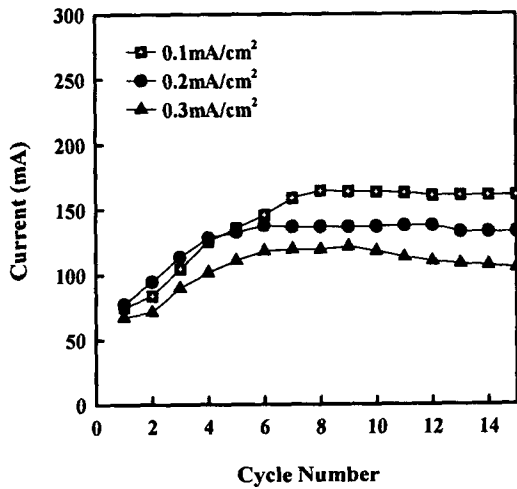


그림 3. LiMnO_2/Li 전극의 전류 밀도에 따른 방전용량

Fig 3. Discharge capacity of LiMnO_2 cell as a function of current density

그림 4는 700°C 에서 열처리하여 제조된 정극 활물질에 도전재로 SP270, Acetylene black, KS6를 첨가하여 고분자 전해질에 LiMnO_2/Li cell을 구성하고 $2.2\text{V}\sim 4.3\text{V}$ 의 전압 영역에서 $0.2\text{mV}/\text{sec}$ 의 주사속도로 측정된 순환전압전류 측정 결과를 나타낸 것이다. SP270을 도전재로 첨가하였을 경우 3.3V 와 4.2V 에서 산화피크, 2.7V 와 4.0V 에서 환원피크가 나타났으며 Acetylene black이나 KS6를 도전재로 첨가한 경우에 비해 우수한 순환전압전류 특성을 보였다.

그림 5는 700°C 에서 제조된 LiMnO_2 정극 활물질에 도전재로 SP270, Acetylene black, KS6를 첨가하여 구성한 cell의 충방전을 행하였을 때의 방전 용량을 나타내고 있다. 도전재로 SP270을 첨가하여 구성한 cell의 사이클이 안정화 되었을 때의 방전 용량

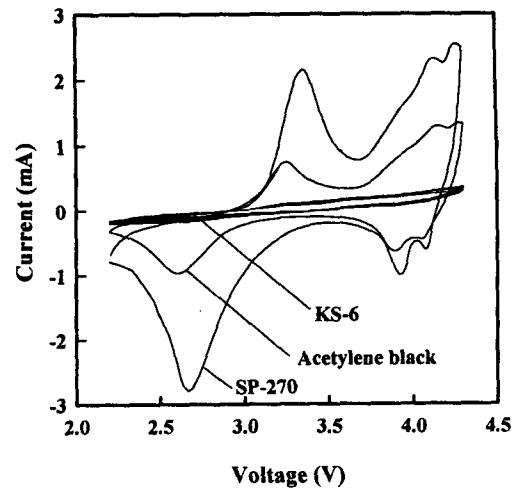


그림 4. LiMnO_2/Li 전극의 도전재에 따른 순환전압전류특성

Fig 4. Cyclic voltammogram of LiMnO_2 cell as a function of electric active materials

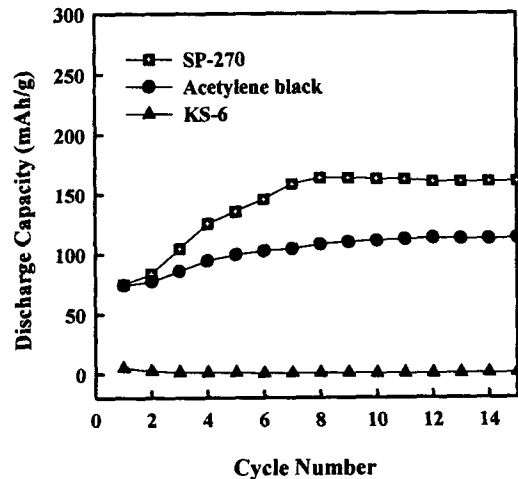


그림 5. LiMnO_2/Li 전극의 도전재에 따른 방전용량

Fig 5. Discharge capacity of LiMnO_2 cell as a function of electric active materials

이 $160\text{mAh}/\text{g}\sim 170\text{mAh}/\text{g}$ 으로 Acetylene black, KS6보다 높은 방전 용량을 나타내었다.

그림 6은 700°C 에서 제조된 LiMnO_2 로 LiMnO_2/Li cell을 25PVDF LiClO_4 PC $_{10}$ EC $_{10}$ 고분자 전해질과 구성한 후 1차 충방전시 임피던스 스펙트럼의 변화를 측정된 결과이다. 충전 초기 전압인 3.55V 에서는 cell의 저항이 170Ω 으로 다소 감소한 이후 충전 말

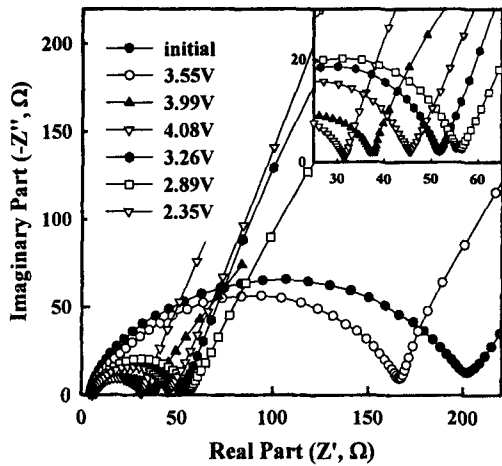


그림 6. 충방전 전압에 따른 LiMnO₂ 전극의 임피던스 스펙트럼

Fig 6. Impedance specter of LiMnO₂ cell as a function of charge-discharge voltage

기 전압인 4.08V에서는 30Ω으로 크게 감소하는 경향을 보였다. 초기 방전 전압인 3.26V에서는 cell 저항이 40Ω으로 충전 말기 전압보다 10정도 증가한 이후 중간 방전 전압인 2.89V에서는 60Ω으로 다시 증가하였으며, 방전 말기 전압인 2.35V에서는 다시 감소하는 특성을 보인 것을 알 수 있었다. 이것은 LiMnO₂ cell에서 Li⁺ 이온이 deintercalation시에는 저항이 감소하다가 Li⁺ 이온이 intercalation시에는 cell의 저항이 증가함을 알 수 있었고, intercalation 되어진 방전 말기 전압에서는 다시 cell의 저항이 커짐을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 리튬 폴리머 전지용 정극 활물질로서 LiMnO₂를 다양한 열처리 온도에서 제조하여 제조된 정극 활물질에 대해서 도전재 종류를 달리하여 cell을 구성한 후, 충방전 특성, 순환전압전류특성, 임피던스특성등을 분석한 결과 아래와 같은 결과를 얻었다.

1. 전류 밀도를 0.1mA/cm², 0.2mA/cm², 0.3mA/cm²로 달리하여 충방전을 행한 결과 가장 낮은 전류 밀도인 0.1mA/cm²에서 높은 방전 용량을 보였다.
2. Li₂MnO₃상이 존재하지 않는 750℃나 800℃보다 700℃에서 12시간 열처리한 LiMnO₂의 방전용량이 160mAh/g-170mAh/g 정도로 가장 높았다.

3. 안정한 결정구조를 가진 LiMnO₂ 정극 물질보다는 Li₂MnO₃ 상을 가진 700℃의 결정구조에서 더욱 높은 용량을 보였다.
4. 도전재로 SP270을 사용한 경우가 충방전용량이나 사이클 안정성 등의 모든 면에서 우수한 특성을 나타내었다. 따라서 정극 제조에 있어 SP270을 사용할 경우 우수한 특성의 정극을 제조할 수 있을 것으로 판단된다.

결론적으로, 700℃에서 열처리한 LiMnO₂ 정극 활물질에 도전재로 SP270을 첨가한 경우 우수한 특성의 리튬 폴리머 전지용 정극 활물질로 사용 가능함을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 1999년도 한국학술진흥재단의 연구비에 의하여 지원되었음. (KRF-99-041-E00163)

참고 문헌

- [1] L. Croquennec, P. Deniard, and R. Brec, "Electrochemical Cyclability of Orthorhombic LiMnO₂," J. Electrochem. Soc, Vol 144, No.10, pp. 3323~3330, 1997
- [2] G.X. Wang, P. Yao, S.Zhong, D.H. Bradhurst, S.X. Dou and H.K. Liu, "Electrochemical study on orthorhombic LiMnO₂ as cathode in rechargeable lithium batteries" J. Electrochem. Soc, No.29, pp. 1423~1426, 1999
- [3] L. Croquennec, P. Deniard and R. Brec, A. Lecerf, J. Mater. Chem, No.7, pp. 511, 1997
- [4] B. E. Fenton, J. M. Parker and P. V. Wright, Polymer, Vol 14 P. 589, 1973
- [5] D. Fateux, "Formation of a Passivating Film at the Li-PEO-LiCF₃SO₃ interface", Solid State Ionics, Vol. 17, pp.133~138, 1985