

정극 활물질 LiMnO_2 의 전기 화학적 특성

위성동, 김종욱*, 김민성**, 구할본**

송원대학 전자미디어과, 전북대학교 전자정보공학부*, 전남대학교 공과대학 전기공학과**

Electrochemical Property of Positive Active Material LiMnO_2

Sung-Dong Wee, Jong-Uk Kim*, Min-Sung Kim**, Hal-Bon Gu**

Songwon College, Jeonbuk National Univ., Chonnam National Univ.**

Abstract

The impedance of the positive active material LiMnO_2 is measured by the changeable trend following the time. The charge capacities of single cell and each cells of four made with thin film prepared in the dry box are measured after measuring the impedance with the interval of 0, 24, 48 and 72 hours. In result, the impedance through the delaying time is not enhanced continuously as result of the time. The variation of capacity enhanced is not watched as the result of the delaying time that all together of the positive thin film and the reference is soaked in the solution of electrolyte of 1M PC LiClO_4 . But it can be known to increase the discharge capacities as that the impeditive value is decrease.

Key Words : Impeditive variation, Charge and discharge capacities

1. 서론

전지의 역사는 1800년경 Volta전지, 1836년 Daniel 전지, 1839년 그로브전지, 1841년 분젠전지, 1868년 루크랑세의 망간전지와 현재 폴리머 이차전지까지 발전하였다. 최근 Mobile 시대를 맞이하여 전지산업은 Low Technology 산업에서 High Technology 산업의 시대의 요청으로 종래의 Ni/Cd 축전지에서 과거 10년 동안에 Ni/MH부터 일. 이차 Cell에 의한 리튬이온 2차 전지개선과 아울러 새로운 AIS로 부상한 고성능 기능을 지닌 폴리머 전지가 21세기를 디지털 첨단 산업사회로 전환시키고 있다. Polymer 물질로 구성된 고체상태를 나타낸 고분자 중합체인 저장매체의 최근 동향을 보면 정극 박막으로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 의 개선되는 대체 활물질로 LiMn_2O_4 , LiMnO_2 , LiFeO_2 등의 시점에서 볼 때, LMB에서 LPB까지 연구되고 있다. 이렇게 활물질 특성의 장. 단점 속에서 연구 및 개선되고 있는 리튬이차전지의 기능은 에너지 밀도가 높고, 사이클 수명이 길며, 자체방전 영역이 낮으며 동작전압이 높은 장점을 보유하고 있다.[1-3] 따라

서 2차 전지의 기능으로 하이테크 시대의 사용 장비들의 구동을 위한 고 에너지밀도의 소형화 추세와 편리성에 따라서 포터블 에너지 매체인 LiMnO_2 박막의 충. 방전용량을 개선하고자 LiMnO_2 물질을 일차에 450°C , 이차에 875°C , 925°C , 975°C 및 1300°C 로 소결 시킨 각 정극 활물질의 구조분석과 전기화학적 특성에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

제조되어진 LiMnO_2 박막으로 드라이 박스 내에서 측정 Cell을 Slide방식, Glass bottle 방식, 및 Mend-lap 방식으로 유기 염전해질 LiClO_4 , LiPF_6 을 사용하여 충. 방전 Cell을 만들고, 임피던스는 0, 24, 48, 72시간 간격으로 IM6을 사용해 측정하였다. 임피던스 측정 후 충. 방전전압 2.2V~4.3V로, 전류밀도는 박막의 면적에 따라서 0.4mV , 6mV 로, 충. 방전용량을 측정하였다. XRD와 SEM으로 정극 활물질 LiMnO_2 박막의 구조, 표면처리 및 박막구성 입자의 크기와 두께를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1과 2는 SEM 사진의 표면처리로 5000/10000 배율의 표면처리로 박막 입자의 크기는 5/1 μ m 이었으며, 박막의 두께는 10 μ m 이었다.

그림 3은 875 $^{\circ}$ C, 925 $^{\circ}$ C, 975 $^{\circ}$ C 및 1300 $^{\circ}$ C에서 소결된 LiMnO₂ 박막을 2-Theta로 10 $^{\circ}$ -90 $^{\circ}$ 범위에서 XRD 스펙트럼 분석결과 JCPDS 구조와 같은 스펙트럼은 975 $^{\circ}$ C에서 소결된 물질이었다.

그림 4는 875 $^{\circ}$ C와 975 $^{\circ}$ C에서 소결한 정극활물질을 Cell 구성방법에 따른 층, 방전용량을 나타낸다. 975 $^{\circ}$ C에서 소결된 활물질을 mend-lap 방식인 경우 층, 방전용량 104mAh/g 로 가장 높았다. Slide 방식인 경우 소결온도에 관계없이 93mAh/g 정도로 층, 방전용량이 나타났다. 이러한 결과는 Cell 구성 시 즉 세퍼레이터/Li/세퍼레이터/LiMnO₂ 일 때 압력효과 즉 경계면에서 경제저항의 차이에 의한 것이라 진단된다.[3-4]

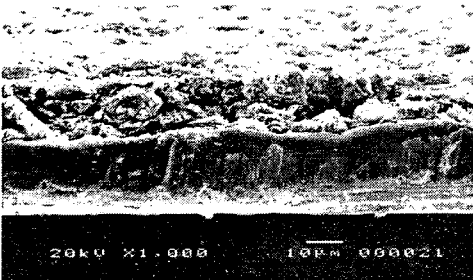
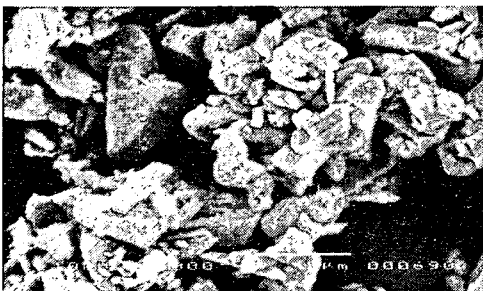
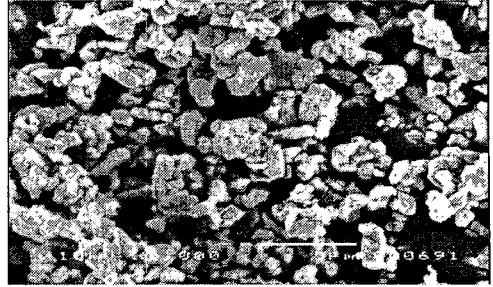


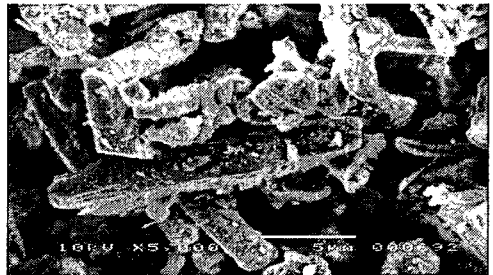
그림. 1 LiMnO₂ 박막의 두께(1300 $^{\circ}$ C).
Fig. 1. Thick of LiMnO₂ thin film of 1300 $^{\circ}$ C.



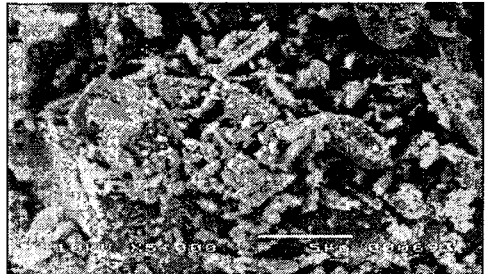
(a) Sieved powder at 875 $^{\circ}$ C



(b) Sieved powder at 925 $^{\circ}$ C.



(c) Sieved powder at 975 $^{\circ}$ C.



(b) Sieved powder at 1300 $^{\circ}$ C.

그림. 2 LiMnO₂ 분체 분말.

Fig. 2. Sieved powder of LiMnO₂.

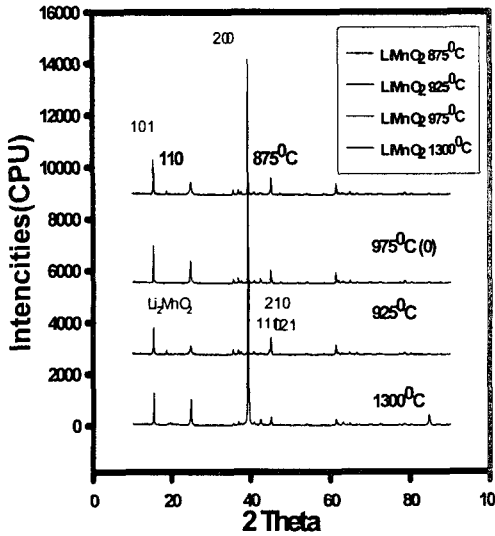


그림 3. XRD 스펙트럼 (875°C~1300°C).
Fig. 3. XRD spectrum of 875°C~1300°C.

그림 5는 다독 Cell(4개 cell)로 4가지 단계의 임피던스를 0, 24, 48, 72시간에 약 145Ω부터 190Ω사이의 값과 그림 6은 단독Cell로 100Ω부터 140Ω사이의 값을 보여주었다. 결과적으로 같은 방법으로 Cell을 제조하였지만 임피던스가 다른 것은 각 Cell의 활물질 함량의 무게에 따른 전기화학적 반응의 결과라 하겠다.

그림 5의 방전용량은 소결 온도에 의존하여 각각 다른 용량 값을 나타내었다. 원인으로 정극 활물질의 무게는 박막의 두께로 인한 증, 감되는 함량무게와 관계가 있으며 이 함량 무게에 따라서 가역반응 할 때 전극과 전해질의 피막형성과 이 형성되어진 피막과 전극사이의 형성된 막은 리튬이온의 이동을 방해하는 것으로 기인된다. 이들 두 부분에서 형성된 막은 리튬이온이동을 방해한 저항을 생성한다.

전극과 전해질 피막에서 전하가 전송되는 반응과 더불어 전극 내 박막에서 리튬이온이 확산할 때 발생하는 Warburg 임피던스 Z_w 가 그래프에서 주파수에 반비례하므로 주파수가 높거나 낮음에 따라서 임피던스가 가상의 저항 0인 지점에서 직선이 형성되는 45°~90° 사이의 각을 형성한다. 따라서 방전용량은 저항이 증가함에 따라서 보편적으로 감소되었다.

그림 4에서 방전용량을 비교할 때 30~70 사이클

사이클을 볼 때 안정적인 용량이 유지되었다.

Cell을 만드는 방법과 유기용매전해질 종류에 따라서도 방전용량의 차는 심하였다.[7-8]

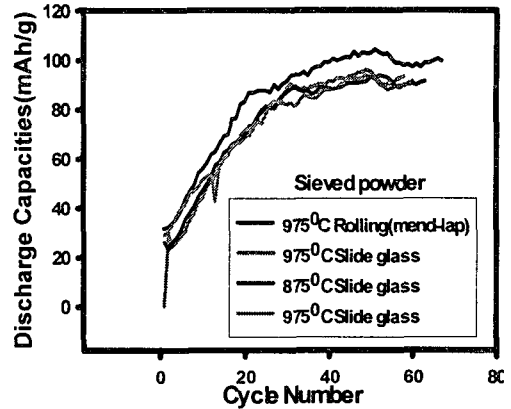


그림 4. 방전용량 (875°C, 975°C).
Fig. 4. Discharge capacities of 875°C, 975°C.

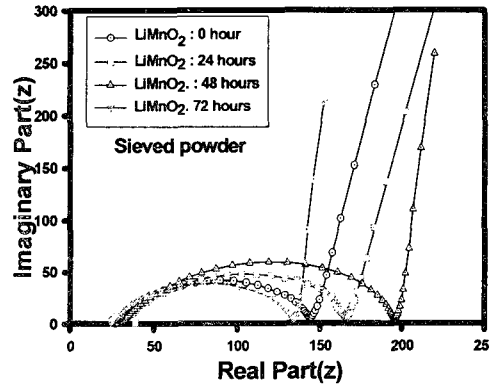


그림 5. 다독 cells의 Impedance 1300°C.
Fig. 5. Four cells of impedances at 1300°C.

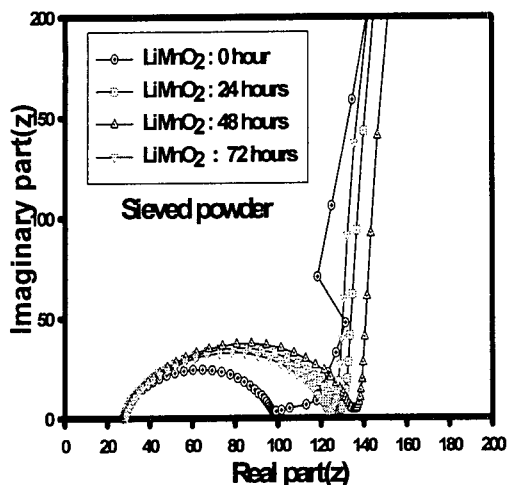


그림 6. 단독 Cell impedance 1300°C.

Fig. 6. Single cell of impedance at 1300°C.

4. 결론

1. 방전용량은 임피던스가 커짐에 따라 보편적으로 감소하였고 975°C에서 소결된 박막이 104mAh/g로 가장 높았다.
2. 임피던스는 시간이 지연됨에 따라 계속적으로 증가하는 것은 아니고 불규칙적이었다.
3. 같은 조건하에서 제조된 LiMnO₂ 박막의 방전용량은 전해질과 활물질 사이에 피막, 양극과 음극사이의 고정된 간격에 의존되어진 것으로 사료된다.
4. 방전용량은 활물질의 함량무게에 의존함이 암시되었으며, 양극과 음극사이의 간격에 따라서 일정기간에 생성되는 사이클 수가 결정되어 지며, Cell을 만드는 방법에 따라라도 방전용량의 차가 발생되었다.
5. 분쇄분말은 방전용량에 의존된 박막을 형성하는 분말특성을 결정하였다.

감사의 글

한국과학재단지정 전남대학교 고품질전기전자 부품 및 시스템 연구센터의 연구지원비에 의해 연구되었음.(R12-1998-032-06002-0)

참고 문헌

- [1] Sung-Dong Wee, Jong-Uk Kim, Hal-Bon Gu, "Electrochemical Properties and Estimation on Active Material LiMnO₂ Synthesis for Secondary Batteries", Transaction on Electrical and Electronic materials, Vol.4, No.2 April 2003, PP. 35-38.
- [2] J. U. Kim, Y. J. Jo and H. B Gu, "Electrochemical Properties of LiMnO₂ organic composite cathodes with high capacity for lithium ion polymer battery", Journal of KiEEME. Vol.15, No.2.16 2002.
- [3] Seung-Taek Myung, Shinichi Komaba, Naoaki, "Orthorhombic LiMnO₂ as High Capacity Cathode for Lithium-Ion Battery by Hydrothermal Route at 170°C", Chemistry Letters. 2001, PP. 80-81.
- [4] 조영재, 김종욱, 구할분, "리튬폴리머 전지용 LiMnO₂의 합성조건에 따른 충.방전 특성", 한국 전기전자재료학회 추계학술대회 논문집, Vol. 14. No.1, PP.541-544, 2001.
- [5] 위성동, 구할분, "이차전지용 LiMnO₂ 활물질합성과 전기 화학적 특성 평가", 추계학술대회 논문집 Vol.15, P. 210, 2002. 7.
- [6] Seung-Taek Myung, Shinichi Komaba, Naoaki, "Synthesis of Orthorhombic LiMnO₂ as a High Capacity Cathode for LiIon battery by Emulsion Drying Method", Chemistry Letters, 2001, P. 574-575.
- [7] Shin-ichi Tobishima, Yoshihiko Ogino, and Yuwatanabe, "Influence of Additives in Electrolyte Solutions on Safety and Cycle Life of Lithium Cells", Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Gunma University. August 6, 2002.
- [8] Yukio Sasaki, Hayato Miura, Kazuhiro Tominaga, and Noritoshi Nanbu, "Electric Properties and Application to a Lithium Battery of Ternary Solvent Electrolytes with Ethylene Carbonate-Dimethyl Carbonate-3 ethylaldehyde and 3-Ethylaldehyde", Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Polytechnics February 21, 2002.