

Quenching 법을 이용한 리튬폴리머 전지용 LiMnO_2 정극활물질의 전기화학적 특성

전연수, 김은미, 김파, 박경희, 박복기*, 사공 건**, 구할본
전남대학교 전기공학과, 호원대학교 전기공학과*, 동아대학교 전기공학과**

Electrochemical properties of LiMnO_2 cathode materials by quenching method

Yeon-Su Jeon, En Mei Jin, Bo Jin, Kyung-Hee Park, Bok-Kee Park* and Sa-Gong Geon**, Hal-Bon Gu
Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ., Dept. of Electrical Eng., Howon National Univ*,
Dept. of Electrical Eng., Donga Univ.**

Abstract : Well-defined α - LiMnO_2 cathode materials were synthesized using LiOH and Mn_3O_4 starting materials at 105 $^\circ\text{C}$ in an argon flow by quenching method. The synthesized LiMnO_2 particles with crystalline phases were identified with X-ray diffraction (XRD, Dmax/1200, Rigaku). XRD results, demonstrated that the compound LiMnO_2 can be indexed to a single-phase material having the orthorhombic structure. In this paper, we analyzed the electrochemical performance of LiMnO_2/Li using solid polymer electrolyte and liquid electrolyte.

Key Words : Quenching method, LiMnO_2 , Polymer, lithium battery

1. 서 론

현재 상용화되고 있는 리튬 이온 2차전지의 정극 물질로 주로 LiCoO_2 , LiNiO_2 와 같은 층상 형 구조의 혼합물이 사용되어 왔으나 가격이 비싸고 독성이 있어 이를 대체할 수 있는 정극활물질의 연구가 활발히 진행되고 있다[1-3]. 그리하여 현재 많은 이차전지 연구자들이 저렴하고 친환경적인 LiFePO_4 나 LiMnO_2 등 정극활물질에 관심을 갖고 있다. 그러나 LiMnO_2 는 충·방전이 진행됨에 따라 사방정계에서 스피넬 구조로의 전이로 충·방전특성이 우수하지 못한 단점이 있다[4-5]. 본 연구에서는 이온 용량이 높고 사방정계 구조인 LiMnO_2 를 제조하고 우수한 충·방전특성을 얻기 위한 실험을 진행하여 충·방전이 진행에 따라 스피넬 구조로 전이 하는 문제점을 해결하고자 하였다.

2. 실험

본 연구에서 출발물질을 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Co, 99.995%), Mn_3O_4 (Aldrich Co, 97%)를 이용하여 quenching법으로 LiMnO_2 를 제조하였다. 우선 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 과 Mn_3O_4 를 일정한 양으로 혼합하여 1050 $^\circ\text{C}$ 에서 15시간동안 아르곤 분위기에서 열처리를 진행하고 15시간 후 1050 $^\circ\text{C}$ 에서 액체질소에 넣어서 1시간 동안 급냉시켰다. 냉각된 물질을 밀러기를 이용하여 300rpm에서 10시간동안 밀링하여 90 $^\circ\text{C}$ 에서 24시간 일반건조를 하였다.

전극 제조에 사용된 정극 물질 분말의 결정구조, 불순물 함유정도를 파악하기 위하여 Rigaku사의 Dmax/1200 X-선 회절 분석기를 사용하였다. 이 때 주사범위($=2\theta$)는 10 $^\circ$ ~70 $^\circ$ 였고, 주사속도는 5 $^\circ$ /min이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화 시킨 $\text{CuK}\alpha$ 선이었다.

전극 제조는 정극 활물질 LiMnO_2 에 아세틸렌블랙,

PVDF(polyvinylidene fluoride)를 80:15:5의 비율로 슬러리 형태로 제조하여 Al foil의 단면에 균일하게 도포한 다음 1시간 동안 90 $^\circ\text{C}$ 로 일반 건조하였다. 건조된 정극을 회전 압착기로 압착하여 15.968mm(직경)으로 펀칭하여 110 $^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 진공건조 되었다. Cell은 2032 coin type으로 제작되었으며, 여기에서 $\text{LiPF}_6/\text{EC-DEC}$ 1:1을 전해액으로 이용하였고, 또한 25PVDF- $\text{LiClO}_4\text{EC}_{10}\text{PC}_{10}$ (SPE)의 고분자 전해질로 cell을 충·방전 측정하였다. 고분자 전해질은 25PVDF- $\text{LiClO}_4\text{EC}_{10}\text{PC}_{10}$ 은 LiClO_4 , propylene carbonate와 ethylene carbonate의 mole 비율을 1:10:10으로 하고 polyvinylidene fluoride-hexafluoro propylene (Kynar 2801)을 첨가하여 24시간 혼합한 후, film 상태로 성형하여 사용하였다. Coin type로 조립된 Cell은 4.3~2.0V의 전압범위, 0.2mA/cm²의 전류밀도에서 충·방전을 진행하였으며, 금속리튬을 부극 물질로 사용하였다. 또한 LiMnO_2 전극의 충·방전 시 cell 내부의 계면의 특성과 cell 저항을 측정하기 위하여 교류 임피던스를 측정하였다. 측정에 Zahner Electric의 IM6 Impedance measurement system 장비를 사용하였고, 진폭은 10mVrms로 하고, 주파수는 1MHz~10mHz로 변화시키면서 측정하였다.

3. 결과 및 검토

1050 $^\circ\text{C}$ 에서 열처리하여 제조된 LiMnO_2 분말의 결정성 및 혼합된 불순물 함유정도를 알아보기 위한 X-ray 회절분석은 그림 1에서 나타내었다. X-ray 회절분석으로부터 알 수 있는바와 같이 제조된 정극 활물질 LiMnO_2 는 피크를 JCPDS card와 비교하여 orthorhombic 구조로 나타내었다.

준비된 LiMnO_2 분말로 제작한 전극을 cell로 조립하여 충·방전 테스트한 결과를 그림 2에서 보여주었다. $\text{LiPF}_6/\text{EC-DEC}$ 1:1 액체전해질을 사용하여 측정한

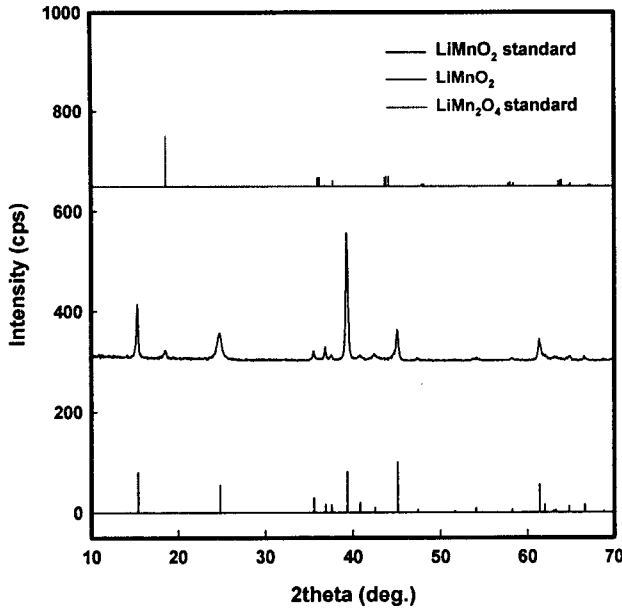


그림 1. XRD patterns of LiMnO₂ materials.

LiMnO₂/Li cell의 첫 방전용량은 약 58mAh/g을 나타내었고, 53 cycles에서 최고의 방전용량인 102mAh/g을 나타내었다. 또한 25PVDF-LiClO₄EC₁₀PC₁₀(SPE)로 제작된 LiMnO₂/SPE/Li cell의 첫 방전용량은 63 mAh/g을 나타내었고, cell 최고 방전용량은 53 cycles에서 124mAh/g을 나타내었다.

또한 LiMnO₂ 전극의 충·방전 시 cell 내부의 계면의 특성과 cell 저항을 알아보기 위하여 임피던스를 측정하였고, 산화 환원 피크를 알아보기 위하여 순환전류전압특성을 측정하였다. 그러나, 임피던스와 순환전류전압특성을 보여지지 않았다.

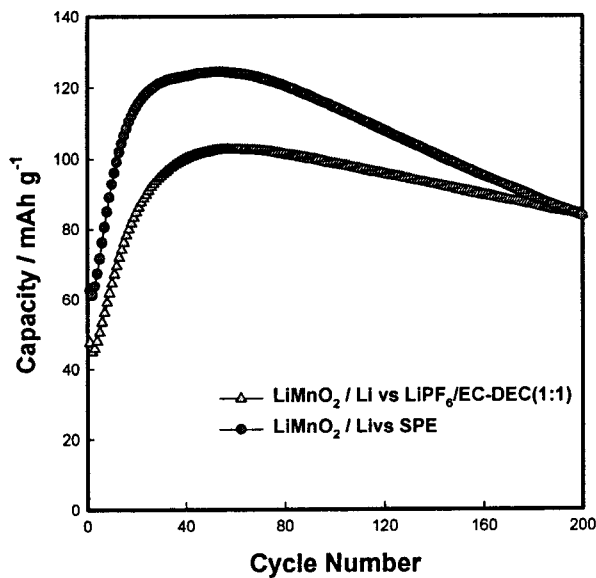


그림 2. Discharge capacity of LiMnO₂/Li with cells.

4. 결론

본 연구에서는 quenching법을 사용하여 LiMnO₂ 분말을 제조하였으며, 시중에 판매되고 있는 LiPF₆/EC-DEC 1:1 액체 전해질과 제작된 25PVDF-LiClO₄EC₁₀PC₁₀ 고분자 전해질을 사용하여 충·방전을 측정하였다. 측정 결과, 제작된 LiMnO₂/Li cell은 첫 방전용량은 48 mAh/g을 나타내었고, LiMnO₂/SPE/Li cell은 첫 방전용량이 102 mAh/g을 나타내었으며, 53 cycles에서 102, 124 mAh/g의 최고 용량은 나타내었다. 이로부터 알 수 있는바와 같이 고체 전해질을 사용하였을 경우 더 높은 방전용량을 나타내었다. 그러나, 충·방전 곡선으로부터 보아 80 cycles 이후, 충·방전이 진행됨에 따라 cycle 특성이 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 충·방전 진행중 상 변화, 전극의 열화 등 여러 가지 요인에 기인되는 것으로 판단되고, 상세한 규명을 위하여 현재 실험 중에 있다.

감사의 글

이 연구에 참여한 연구자의 일부는 2단계 BK21 사업의 지원을 받았음.

참고 문헌

- [1]. C. Li, H. P. Zhang, L. J. Fua, H. Liu, Y. P. Wu, E. Rahm, R. Holze, H. Q. Wu, *Electrochimica Acta* 51 3872-3883, 2006.
- [2]. H.-S. Kim, B.-W. Cho, W.-I. Cho, *Journal of Power Sources* 132, 235-239, 2004.
- [3]. S.-H. Wu, M.-T. Yu, *Journal of Power Sources* 165, 660-665, 2007.
- [4]. Q. Liu, D. Maa, C. Chang, F. Huang, *Journal of Power Sources* 173, 538-544, 2007.
- [5]. J. Molenda, M. Ziemnicki, J. Marzec, W. Zajac, M. Molenda, M. Buc'ko, *Journal of Power Sources* 173, 707-711, 2007.