

리튬 폴리머 전지용 LiMnO₂의 합성조건에 따른 충방전 특성

Charge/discharge Properties As a Function of Synthetic Conditions of LiMnO₂ for Lithium Polymer Batteries

조영재*, 김종욱**, 박계춘***, 위성동*, 구할본*

(Young-Jai Cho*, Jong-Uk Kim**, Gye-Choon Park***, Sung-Dong Wee*, Hal-Bon Gu*)

Abstract

Orthorhombic LiMnO₂ was synthesized by solid-state reaction using LiOH·H₂O and Mn₂O₃ as starting material. Its electrochemical properties as cathode in lithium batteries were examined. X-ray diffraction revealed that the LiMnO₂ compound showed a well-defined orthorhombic phase of a space group with *Pmnm*. The capacity of LiMnO₂ agreed well with its specific surface area and grinding treatment was effective in improving cycling performance. For lithium polymer battery applications, the LiMnO₂ cell was characterized electrochemically by charge-discharge experiments. And the relationship between the characteristics of powder and electrochemical properties was studied in this research. A maximum discharge capacity of 160-170mAhg⁻¹ for LiMnO₂/Li cell was achieved.

Key Words : LiMnO₂, Cathode, Lithium Polymer battery, intercalation/deintercalation

1. 서론

최근들어 video 캠코더, cellularphone등의 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] 리튬 이차 전지의 정극 활물질로서 LiCoO₂, LiNiO₂와 같은 층상형 구조의 혼합물이 사용되어 왔으나 재료가 비싸고 제조가 어렵기 때문에 저렴한 스피넬 구조의 LiMn₂O₄가 많이 주목

을 받고 있다. 그러나 LiMn₂O₄는 충방전이 진행되는 동안 급격한 용량 감소와 짧은 사이클 수명 때문에 LiCoO₂와 같은 층상형 구조를 가지며 높은 이론 용량을 가진 LiMnO₂에 대한 연구가 현재 더 붙어 진행중이다. LiMnO₂는 고상법에 의해서 합성될 수 있으며 우수한 사이클 특성을 보인다.[2-3]

본 연구에서는 LiMnO₂/Li cell을 구성한 후, 전기화학적 특성, 충방전 특성 및 cycle 수명등의 연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1 LiMnO₂의 제조

Orthorhombic LiMnO₂는 LiOH·H₂O와 Mn₂O₃를 출발물질로 하여 제조하였다. 혼합물은 450℃에서 5시간동안 1차 열처리 하였고, 2차 열처리는 700℃에서 12시간동안 열처리 하였다. 열처리하는 아르곤 분위기의 튜브로에서 수행하였으며, 시료는

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

** : 전북대학교 전자정보사업단
*** : 목포대학교 전기제어공학부

냉각 후 미세하게 분쇄하였다. 이것은 입자 크기를 작게하여 전해질과의 반응 면적을 늘림으로써 Li^+ 의 확산을 용이하게 하기 위함이다.

2.2 전극의 제조

전극 제조는 정극 활물질로 75wt% LiMnO_2 에 15wt% SP270,을 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 진공건조하였다.

2.3 순환전압전류 측정 및 충방전 실험

제조한 LiMnO_2 를 25PVDF/LiClO₄/PC₁₀/EC₁₀ 고분자 전해질을 사용하여 cell을 구성한 뒤, 전기화학적 특성을 알아보기 위하여 0.2mV/sec의 주사속도로 2.2V~4.3V의 전압영역에서 순환전압전류 특성을 파악하였고, 0.1mA/cm²의 전류밀도로 2.2V~4.3V의 전압영역에서 충방전 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림1은 700°C에서 12시간 열처리하여 제조된 LiMnO_2 의 결정구조를 파악하기 위하여 측정된 X-선 회절 패턴의 결과를 보이고 있다. 제조된 정극 활물질은 전형적인 orthorhombic LiMnO_2 와 일치함을 보여주고 있다.

그림2는 LiMnO_2 를 정극 활물질로 LiMnO_2/Li cell을 구성하고 2.2V~4.3V의 전압 영역에서 0.2mV/sec의 주사속도로 측정된 순환전압전류 측정 결과를 나타낸 것이다. 충전에 해당하는 LiMnO_2/Li cell의 산화 과정은 Li^+ 이온이 deintercalation되기 시작하여 3.3V에서 첫 번째 산화 피크, 4V에서 두 번째 산화 피크가 나타났다. 한편 방전에 해당하는 Li^+ 이온의 intercalation, 즉, LiMnO_2/Li cell의 환원 과정에서는 2.7V에서 큰 환원 피크와 4V에서 작은 환원 피크를 볼 수 있었다. 이것으로 볼 때 LiMnO_2/Li cell의 이온의 intercalation/deintercalation은 여러 단계의 전기화학적 반응이 일어남을 알 수 있었다.

그림3은 열처리 후 ball milling을 하지 않은 LiMnO_2 와 ball milling을 한 후의 LiMnO_2 정극 활물질의 SEM 사진이다. (a)에 비해서 milling을 한 (b)의 경우에 훨씬 입경이 작아졌음을 알 수 있다.

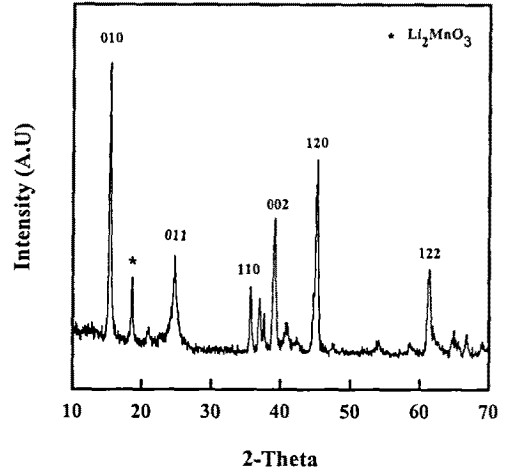


그림1. LiMnO_2 의 X-선 패턴.

Fig 1. X-ray patterns of LiMnO_2 .

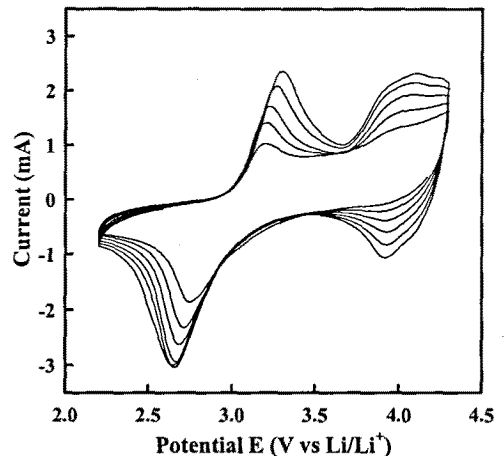
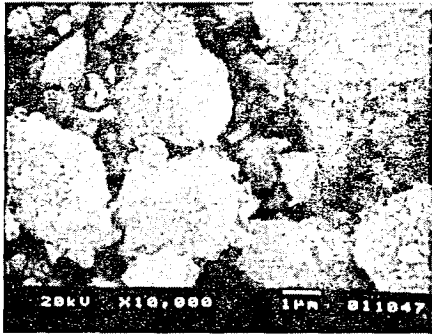


그림 2. LiMnO_2/Li 전극의 순환전압전류특성.

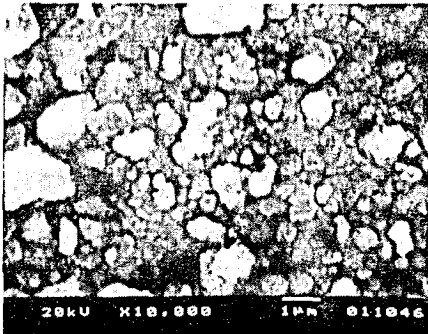
Fig 2. Cyclic voltammogram of LiMnO_2/Li cell.

Croguennec et al.은 LiMnO_2 활물질의 사이클시에 입자 크기에 따른 충방전의 영향에 대해서 보고하였다. 그들은 입자가 작을 경우 큰 경우에 비해서 높은 방전 용량을 보인다고 했는데, 이것은 Li^+ 의 intercalation/deintercalation이 주로 입자의 표면에서 일어나기 때문으로 작은 입자에서 상대적으로 넓은 반응면적을 확보하기 때문에 Li^+ 의 확산이

더욱 용이해진다고 보고한 바 있다.[4-6] 따라서, 본 실험에서는 각각 ball milling을 한 경우와 ball milling을 하지 않은 경우의 LiMnO_2/Li cell을 구성하여 충방전 특성을 살펴보기로 했다.



(a)



(b)

그림 3. LiMnO_2 의 SEM 이미지.

Fig 3. SEM image of LiMnO_2 .

그림4는 입자크기에 따른 방전 용량의 곡선을 나타내고 있다. 밀링을 통해 작은 입자가 얻어진 경우 전극 표면과 전극 내부로의 리튬이온의 확산이 용이해져서 우수한 용량 특성을 보여준다. 이것은 LiMnO_2 로의 intercalation이 주로 입자의 표면에서 일어나기 때문이다. 따라서 작은 입자를 얻었을 때 용량 특성이 우수하게 나타난다.

그림5는 LiMnO_2/Li 전극의 방전 곡선을 나타낸다. $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도와 $2.2\text{V}\sim 4.3\text{V}$ 의 전압 영역에서 측정된 결과이다. 초기 1, 2 사이클에서는 각각 89mAhg^{-1} 와 116mAhg^{-1} 의 적은 방전용량을 보인 반면 7번째 사이클에서는 161mAhg^{-1} 의 높은 방전 용량을 보인다. 7번째 사이클의 3V와 4V에서 전압평탄영역을 나타내는데, 이것은 스피

널 LiMn_2O_4 의 특징이다. 4V의 전압평탄영역은 octahedral site내로의 Li^+ 의 intercalation에 해당하고, 3V의 전압평탄영역은 tetrahedral site내로의 Li^+ 의 intercalation에 해당한다. 이러한 결과로 볼 때 수 사이클 진행후에 LiMn_2O_4 로의 상전이를 하였음을 알 수 있다.

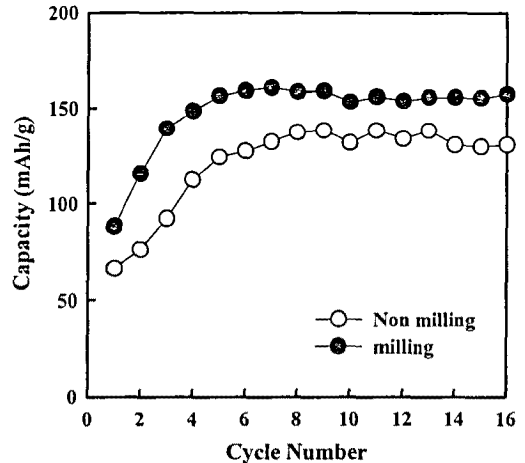


그림 4. LiMnO_2/Li 전극의 방전용량.

Fig 4. Discharge capacity of LiMnO_2/Li cell.

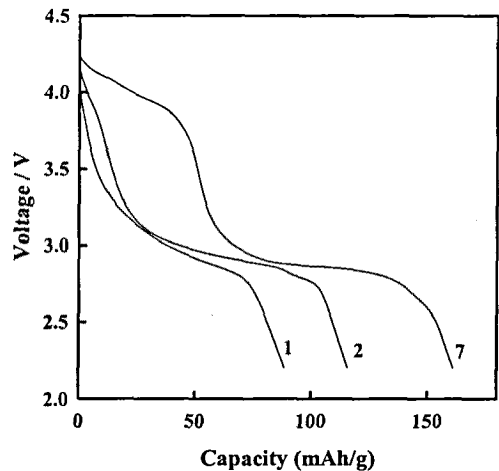


그림 5. LiMnO_2/Li 전극의 방전 곡선.

Fig 5. Discharge curve of LiMnO_2/Li cell.

4. 결 론

본 연구에서는 리튬 폴리머 전지용 정극 활물질로서 LiMnO_2 를 고상법으로 합성하여 LiMnO_2/Li 전극을 구성한 후, 충방전 특성, 순환전압전류특성 등을 분석하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

1. 700°C 에서 12시간 열처리하여 합성한 LiMnO_2 정극 활물질은 전형적인 orthorhombic LiMnO_2 와 일치함을 나타내었다.
2. Milling을 하여 제조한 전극의 경우에 milling을 하지 않은 경우보다 높은 용량을 나타내었는데, 이것은, LiMnO_2 의 intercalation/deintercalation이 입자표면에서 주로 일어나기 때문이다. 즉, 작은 입경일수록 전해질과의 반응 면적이 늘어나기 때문에 Li^+ 의 확산이 용이해지게 된다. 결과적으로 활물질의 입경이 작을수록 반응면적의 증대로 인한 용량의 증가를 나타내었다.

결론적으로, 700°C 에서 열처리한 LiMnO_2 정극 활물질을 미세하게 milling한 경우에 리튬 폴리머 전지의 정극 활물질로 적용 가능함을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] G.X. Wang, P. Yao, S.Zhong, D.H. Bradhurst, S.X. Dou and H.K. Liu, "Electrochemical study on orthorhombic LiMnO_2 as cathode in rechargeable lithium batteries" J.Electrochem. Soc, No.29, pp.1423~1426, 1999
- [2] Young - Il Jang, Biying Huang, Haifeng Wang, Donald R. Sadoway, and Yet-Ming Chiang, J. Electrochem. Soc, No.146, pp. 3217~3223, 1999
- [3] Yoshiaki, Masatoshi Nagayama, Hajime Miyake, Akira Ohta, J. Powersource, No.81-81, pp.49-53, 1999
- [4] L. Croguennec, P. Denird, R. Brec, and A. Lecerf, J. Mater. Chem., 5, 1919, 1999
- [5] L. Croguennec, P. Denird, R. Brec, P. Biensan, and M. Broussely, Solid State Ionics, 89, 197, 1996
- [6] Yun Sung Lee and Masaki Yoshio, J.Electrochem, Soc, No.4, pp.A166~A169, 2001