

리튬 전지용 MnO₂ Cathode의 제조 및 전기화학적 특성

유영한*, 김영재^o, 박준기, 서부완, 정인성, 김주승, 박복기**, 구합분, 문성인***

전남대학교 전기공학과, *한영 공업전문대학 전기과, **전북산업대학 전기공학과,
***한국전기연구소 전기재료연구부 전지기술연구팀

The Preparation and Electrochemical Properties of MnO₂ Cathode for Lithium Rechargeable Battery

Y. H. Yu*, Y. J. Kim^o, J. K. Park, B. W. Seo, I. S. Jeong, J. S. Kim, B. K. Park**, H. B. Gu, S. I. Moon***

Dept. of Electrical Eng, Chonnam National Univ. *Dept. of Electrical Eng, Han Young Technical College
Dept. of Electrical, chonbuk sanup Univ. *Battery Technology Team, Korea Electrotechnology Research Institute

(abstract)

Recently, because diffusion of cordless machine and smart card and so on, and concern of unpolluted materials, one are concerned with Li secondary batteries. Li secondary batteries have high voltage, high energy density and high power density, and heavy metal pollution problems are little. Mn is low price and is distributed much quantity. Therefore, we investigated MnO₂.

In this study, we worked the electrochemical properties and charge/discharge characteristics of MnO₂/Li cells.

In results, the more heating temperature is high, the more γ -phase varied β -phase, and when MnO₂ is heated at 320°C and super-s-black 20wt% is mixed, characteristics are the best.

1. 서론

최근, 전자 제품의 소형화, 경량화, cordless화와 더불어, 환경 오염에 대한 관심이 높아지고 있다. 그래서, 부피와 무게가 작고 대용량이며, 환경 오염 문제가 없고 계속적으로 충방전할 수 있는 전지를 필요로 하고 있다. 이러한 요구에 적합한 전지가 바로 리튬 2차 전지이다.

리튬 2차 전지는 에너지 밀도 및 출력 밀도, 동작 전압이 높고, 우수한 충방전 효율 등의 많은 장점을 가지고 있으며 중금속 등의 환경 문제를 유발시키지 않아 전세계적으로 많은 연구가 진행되고 있다¹⁾.

또한, MnO₂를 정극으로 사용한 경우, 이른 비용량이 308.27 mAh/g으로 다른 정극 활물질보다 높아 많은 관심을 모으고 있다²⁾.

본 연구에서는 리튬 2차 전지의 정극 활물질로 사용되고 있는 MnO₂에 대해 열처리 온도, 도전제 종류와 양 그리고 전류밀도 변화에 따른 전기화학적 특성을 조사하여 최적의 정극 제조 조건을 연구하였다.

2. 실험

2-1. 정극 활물질 제조

본 연구에서 사용한 Electrolytic Manganese Dioxide (EMD ; A-type)와 Commercial MnO₂ (Aldrich Co ; B-type)를 320°C, 350°C, 380°C로 공기중에서 8시간동안 열처리한 후 각각의 MnO₂ 시료를 Quartz 유발에서 분쇄하였다.

2-2. 정극 활물질의 구조 분석

전극 제조에 사용된 각각의 MnO₂ 분말을 Rigaku사 Dmax/1200 X선 회절 분석기를 사용하여 열처리 온도에 따른 MnO₂의 결정 구조를 분석 하였으며 주사 범위(= 2 θ)는 5° ~ 70° 이고 주사 속도는 10°/min이었다. X선은 Ni - filter로 단색화시킨 CuK α 1 (1.5405Å)을 사용하였다.

2-3. 전극의 제조

전극의 제조는 표 1과 같은 조건으로 정극 활물질, 도전제 그리고 N - methypyrrolidone (NMP)용매에 녹인 Polyvinylidene Fluouide (PVDF)결합제를 균일하게 혼합한 다음 2cm × 2cm (단면기준, 면적 4cm²)의 Al foil에 도포하고, 상온에서 100°C로 건조한 후, 다시 100°C로 10시간 동안 진공 건조를 하여 제조 하였다. 대항 전극은 Li foil을 사용하였으며 대항 전극의 면적을 2.5cm × 2.5cm로 하여 전지의 성능이 정극에 의해 결정되도록 하였다.

표 1 정극 활물질의 제조 조건

열처리 온도 MnO ₂	320°C	75wt%	80wt%	85wt%
	350°C	75wt%	80wt%	85wt%
	380°C	75wt%	80wt%	85wt%
도전제	super-s-black	20wt%	15wt%	10wt%
	KS-6	20wt%	15wt%	10wt%
결합제	PVDF	5wt%	5wt%	5wt%

2-4. MnO₂/Li Cell의 구성

제조된 MnO₂정극 및 리튬 전극을 사용하여 MnO₂/Li Cell을 구성하였다. 전해액으로는 propylene carbonate (PC)에 1M LiClO₄ 전해질을 용해시킨 전해액을 사용하였다.

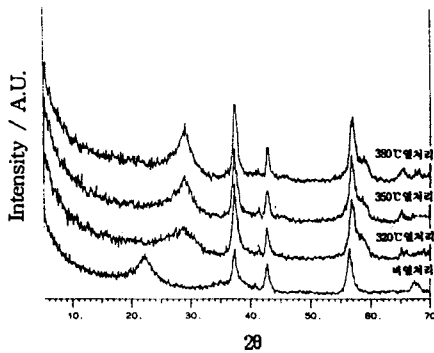
2-5. 충방전 특성 실험

제조된 각각의 MnO₂/Li Cell을 3.6V의 상한 전압과 2.0V의 하한 전압으로 하여 0.05mA/cm², 0.1mA/cm², 0.25mA/cm²의 전류밀도로 충방전을 행하였다.

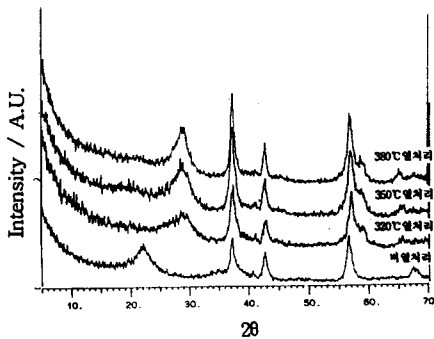
3. 결과 및 고찰

3-1. 정극 활물질의 결정 분석 (XRD)

제조된 정극 활물질의 X-선 회절 분석 결과를 그림 1에 나타내었다. 그림 1 (a)와 (b)에서 볼 수 있듯이 사용되어진 MnO₂는 모두 열처리 전에는 γ상을 나타내다가 열처리 함에 따라 23° 부근의 γ상의 (120) 피크가 사라지고 30° 부근의 β상의 (110) 피크가 발달하면서 β상으로 변화하는 것을 볼 수 있다. 이 β상은 열처리 온도가 증가함에 따라 피크들의 폭이 점점 감소하고 피크 강도가 높아지면서 β상에 더 가깝게 된다. 이 결과로 볼 때 γ상은 열처리 함에 따라 β상으로 변화를 하고 이에 따라 열처리 온도에 의해 충방전 특성도 변화할 것으로 생각된다.



(a) EMD(A-type) 정극 활물질



(b) MnO₂(B-type) 정극 활물질

그림 1. MnO₂ 분말의 X-선 회절분석

3-2. MnO₂/Li Cell의 충방전 특성

그림 2는 MnO₂(B-type) 320°C로 열처리한 정극 활물질에 도전제 15wt%를 혼합한 정극의 충방전 커브를 나타내고 있는 것이다. 2.5V 부근에서 평탄한 영역을 나타내고 있고, 평균 전압은 약 2.5V 정도이다.

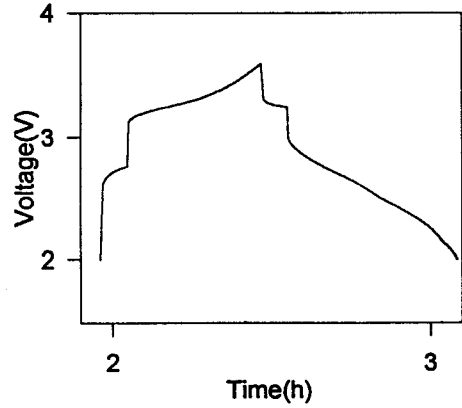


그림 2. MnO₂ 320°C 열처리한 정극 활물질의 충방전 커브

그림 3은 320°C로 열처리한 MnO₂(B-type)에 대해 도전제 종류에 따른 충방전 특성을 알아보기 위해 250μA/cm²로 충방전 했을 때의 방전 용량 변화를 나타낸 것이다.

그림에서도 볼 수 있듯이 도전제를 super-s-black을 사용한 경우가 KS-6를 사용한 경우보다 많은 용량을 내고 있다. 또한 super-s-black을 사용한 경우, 방전 용량의 감소가 거의 없이 초기부터 안정화되고 있음을 알 수 있다. 반면에, KS-6를 사용한 경우에는 방전 용량이 거의 나타나지 않았다. KS-6는 LiCoO₂, LiNiO₂ 등의 정극 활물질을 사용한 정극에서는 100 ~ 140mAh/g 정도로 높은 충방전 용량을 나타냈지만 MnO₂를 정극 활물질로 사용한 경우에는 용량이 거의 없어 도전제로 사용이 부적당하였다. 이 실험 결과에 따라 이후의 실험은 도전제로 super-s-black을 선택하여 실험을 행하였다.

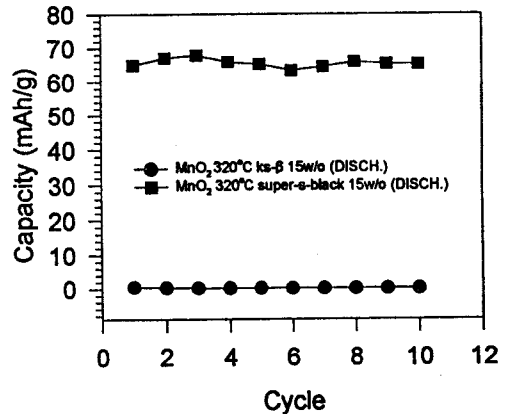


그림 3. 도전제 종류에 따른 충방전 특성

그림 4는 열처리 온도에 따른 충방전 특성 시험의 방전 용량 변화를 나타낸 것이다.

320°C에서 가장 높은 방전량이 나오고 있고 350°C, 380°C

열처리된 정극 활물질은 방전 용량이 절반 정도이다.

이 정극 모두 초기의 정극 활물질의 구조적 변형이나 미세한 구조 파괴에 의해 불안정한 충방전 용량을 나타내다가 8cycle 이후에서는 안정한 방전 용량이 나오고 있고, 10 cycle 이후에서도 계속적으로 안정화 될 것으로 생각된다. 350℃로 열처리 한 경우가 방전 용량이 적게 나오고 있는 원인은 충방전 동안 정극의 전기화학반응에 따른 것으로 생각된다. 이 실험을 통해 320℃가 가장 좋은 충방전 특성이 얻어지므로 이후의 실험들을 320℃로 열처리한 MnO₂를 사용하여 실험을 행하였다.

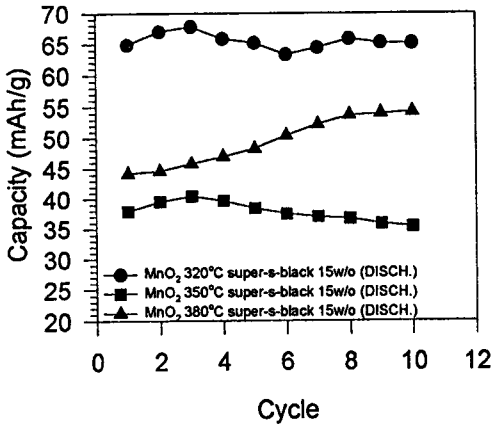


그림 4. 열처리 온도에 따른 충방전 특성

그림 5는 도전제 양에 따른 충방전 특성을 나타내고 있다. 이 실험 결과에서 볼 때 도전제 20wt%를 사용한 경우가 가장 많은 방전량을 나타내고 방전 용량의 변화가 거의 없이 안정하다. 8 cycle 이후에는 도전제 15wt%를 사용한 경우가 20wt%를 사용한 경우와 비슷한 방전 용량을 나타내지만, 도전제 10wt%를 사용한 경우에도 방전용량이 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있었다.

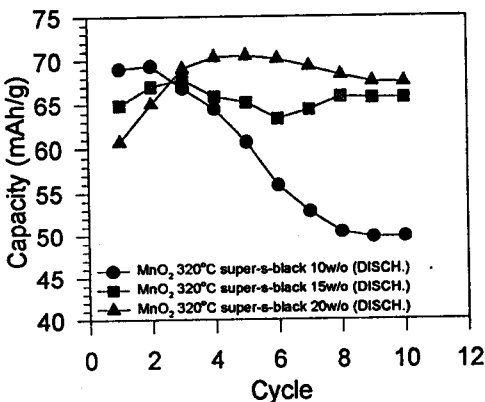


그림 5. 도전제 양에 따른 충방전 특성

그림 6은 EMD(A-type) 320℃ 정극 활물질에 대해 전류 밀도 변화에 따른 방전 용량 변화를 나타낸 것이다. 이 실험에서, 50μA/cm²으로 충방전한 경우가 0.1mA/cm²으로 충방전

한 경우보다 방전량이 월등히 많았다.

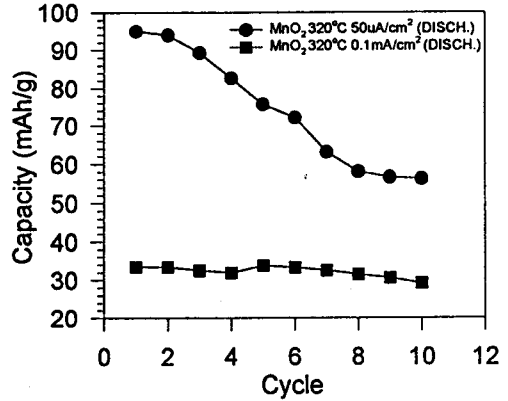


그림 6. 전류 밀도에 따른 충방전 특성

이처럼 고전류 밀도가 저전류 밀도보다 방전 용량이 낮은 이유는 충방전 과정, 즉 정극 활물질로의 Li⁺ 이온의 층간 intercalation/deintercalation 과정이 확산 속도에 의해 제한되어 고전류 밀도에서는 전지 내부 저항 증가에 의한 IR drop이 커지기 때문으로 생각된다. 두 정극 모두 8 cycle 이후에서는 안정한 방전 용량을 보이고 있다.

4. 결론

리튬 2차 전지의 정극 활물질 MnO₂에 대해 열처리 온도, 도전제 종류와 양, 충방전 전류 밀도 등을 변화 시키면서 전기화학적 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. X-선 회절 분석에서 EMD(A-type), MnO₂ (B-type) 모두 열처리에 따라 γ상에서 β상으로 변화하였고, 열처리 온도의 증가에 따라 피크가 뚜렷해 졌다.
2. 도전제 종류에 따른 충방전 특성에서는 super-s-black을 사용한 경우가 높은 방전 용량과 방전 용량의 안정성을 나타내며 도전제로서 좋은 특성을 나타내고 있고 반면에 KS-6를 사용한 경우는 방전 용량이 거의 없어 도전제로서 특성이 좋지 않다.
3. 열처리 온도에 따른 충방전 특성에서는 320℃로 열처리한 경우가 가장 좋은 특성을 나타냈다.
4. 도전제량에 따른 충방전 특성에서는 도전제를 20wt% 사용한 경우가 가장 좋은 방전 용량을 나타내며, 방전 용량도 안정하였다.

본 연구는 전남대학교 국책 사업부 학생 학술 활동 연구비 지원에 의하여 수행되었음.

참고문헌

1. S. Basu and F. A. Trumbore, "Lithium-Niobium Triselenide Coin Cell", J. Electrochem. Soc., 139, 2, pp. 3379, 1992
2. D. A. Skoog and D. M. West, "Analytical chemistry", 탐 출판사, 397, 1981