

리튬 2차 전지용 정극 활물질 LiMn_2O_4 의 열처리 조건에 따른 충방전 특성

Charge/discharge characteristics by heat treatment condition of cathode active material LiMn_2O_4 for Li rechargeable batteries

정인성*
구할본

전남대학교 전기공학과
전남대학교 전기공학과

In-Seong Jeong*
Hal-Bon Gu

Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ.
Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ.

(abstract)

We prepared LiMn_2O_4 by reacting stoichiometric mixture of $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and MnO_2 (mole ratio 1 : 1) and heating at 800°C for 24h, 36h, 48h, 60h and 72h.

We obtained through X-ray diffraction that lattice parameter varied as function of heat treatment time.

heated cathode active materials at 800°C for 36h, (111)/(311) peak ratio was 0.37. It expected good charge/discharge characteristics. When (111)/(311) peak ratio was 0.37, it will be that crystal structure is formed very well.

In the result of charge/discharge test, When heated at 800°C for 36h, charge/discharge characteristic of LiMn_2O_4 is the most property. It agree with our expectation.

1. 서 론

최근들어 휴대용 기기들의 사용이 늘어나고 있고 심야 잉여 전력을 효과적으로 이용하며 전기자동차를 개발하고자 하는 연구들이 늘어나면서, 이러한 분야에 핵심이 되는 전지의 성능을 높이고자 하는 노력들이 계속되고 있다. 또한 환경을 오염시키지 않는 무공해 전지를 필요로 하고 있다. 이런 요구를 만족시킬 수 있는 전지가 바로 리튬 2차 전지이다.

리튬 2차 전지는 기존 전지에 비하여 에너지

밀도 및 출력 밀도가 높고, 동작 전압이 높으며, 우수한 충방전 효율 등의 많은 장점을 가지고 있다. 그리고, 중급속 등의 환경문제를 유발시키지 않아 전세계적으로 많은 연구가 진행되고 있다. 최근 리튬 2차 전지의 정극 활물질중에 LiCoO_2 ¹⁾, LiNiO_2 ²⁾, $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ³⁾, 그리고 LiMn_2O_4 ^{4),5)} 등이 많이 연구되고 있으나, Mn의 가격이 Co나 Ni 가격에 비해 싸고 자원면에서도 풍부하며 이용률이 높아 LiMn_2O_4 에 대해 많은 관심이 모아지고 있다.

$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 의 이론적으로 충방전이 가능한 범위는 $0 \leq x \leq 1$ 이며, 이론 비용량은 대략 148mAh/g 이 된다.

본 연구에서는 최근 관심이 높은 LiMn_2O_4 정극활물질을 열처리 조건에 따라 제조하고 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ cell을 구성하여 충방전 특성의 변화에 대해 알아 보았다.

2. 시료제조 및 실험방법

2-1. 정극 활물질의 제조

본 연구에서 사용한 정극 활물질 LiMn_2O_4 는 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 MnO_2 (몰비 1:1)를 에탄올 중에서 5시간 혼합하고, 100°C 로 1시간 동안 진공 건조한 후 800°C 에서 24, 36, 48, 60, 72시간 동안 열처리 하였다. 열처리 된 각각의 LiMn_2O_4 시료를 Quartz 유발에서 미세하게 분쇄하였다.

2-2. 정극 활물질의 결정구조 분석

전극 제조에 사용된 각각의 LiMn_2O_4 분말을 Rigaku사의 Dmax/1200 X-선 회절 분석기를 사용하여 결정 구조를 분석하였다. 주사범위($=2\theta$)는 $5^\circ - 70^\circ$ 였고, 주사 속도는 $10^\circ/\text{min}$ 이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화시킨 $\text{CuK}\alpha_1(1.5405\text{\AA})$ 선이었다.

2-3. 전극의 제조

전극 제조는 80wt%의 정극 활물질, 도전제인 Super-s-black 12wt%와 N-methylpyrrolidone (NMP)용매에 녹인 3wt%의 Polyvinylidene fluoride(PVDF) 결합제를 균일하게 혼합한 다음 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ (단면기준, 면적 4cm^2)의 Al foil에 도포하고, 10시간 동안 진공 건조하여 제조하였다. 대향 전극은 Li foil을 사용하였으며, 대향 전극의 면적은 $2.5\text{cm} \times 2.5\text{cm}$ 로 하여 전지 성능이 정극에 의해 결정되도록 하였다.

2-4. Cell의 구성

제조된 LiMn_2O_4 전극 및 Li 대향 전극을 사용하여 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ Cell을 구성하였다. 전해액으로는 propylene Carbonate(PC) 용매에 1M LiClO_4 전해질을 용해시킨 전해액을 사용하였다.

2-5. 충방전 특성 실험

LiMn_2O_4 정극 활물질의 충방전 특성 연구를 위해 glove box내에 구성한 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ Cell을 4.30V의 상한 전압, 3V의 하한 전압으로 하여 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 충방전 특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 정극 활물질의 결정구조 분석

열처리 조건에 따라 제조된 LiMn_2O_4 정극 활물질의 결정구조를 분석하기 위해 X-선 회절 분석을 하였다.

그림 1에 조건에 따라 제조된 분말들의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 이 결과를 각 분말에 대한 JCPDS card의 표준 X-선 회절 피크의 위치와 비교하여 잘 일치하는 것을 확인하였다.

X-선 회절 분석에 나타난 피크는 cubic 구조

를 기준으로 했을 때 좌로 부터 각각 (111), (311), (222), (400), (331), (511), (440), (531)에 해당된다. LiMn_2O_4 의 양이온 혼합 정도와 결정의 규칙성은 (111) 피크와 (311) 피크의 비로 알 수 있는데, (111)/(311) 피크의 비가 0.37 부근일 때가 가장 좋다. 열처리 조건에 따라 제조된 정극 활물질의 (111)/(311) 피크 비는 표 1에 나타나 있다.

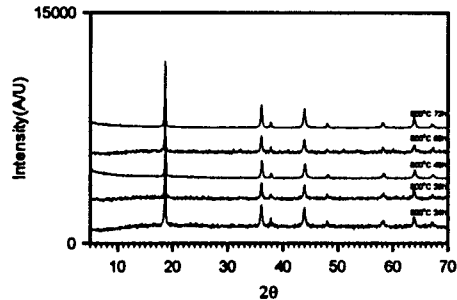


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of LiMn_2O_4 powder.

표 1은 열처리 조건에 따라 제조된 정극 활물질들의 격자 상수와 격자 상수를 알아 볼 때 사용된 (400) 피크의 위치, 그리고 (111)/(311) 피크의 비 등을 나타내고 있다.

Table 1 lattice parameter and (111)/(311) peak ratio of LiMn_2O_4 cathode active material

열처리 시간	(004)피크 위치	d값	격자 상수	(111)/(311) 피크 비
24시간	43.8	2.0652	8.2608	0.32
36시간	43.8	2.0652	8.2608	0.37
48시간	43.95	2.0585	8.22	0.49
60시간	43.9	2.0607	8.2428	0.40
72시간	43.85	2.0630	8.252	0.35

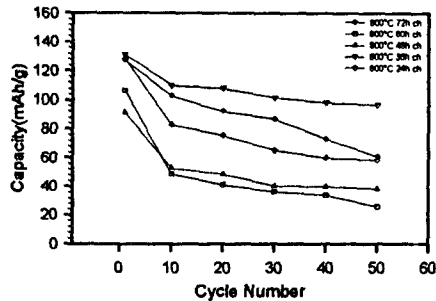
표에서 볼 수 있듯이 cubic 구조의 격자 상수는 열처리 조건에 따라 변화하는 것을 알 수 있다. 다른 보고서에 따르면 격자 상수가 얼마일

때 전기화학적 특성이 가장 좋다고 단정할 수는 없지만 격자 상수가 변화한다는 것은 결정 구조의 미세한 변화를 의미하므로 격자 상수의 변화에 따라 전기화학적 특성도 변화한다고 알려져 있다. 격자 상수가 대부분 다른 값을 나타내고 있으므로 충방전 특성이 다를 것으로 생각되고 충방전 특성을 예측하기 위해서는 격자 상수뿐만 아니라 (111) 피크와 (311) 피크의 비도 또한 살펴 보아야 한다.

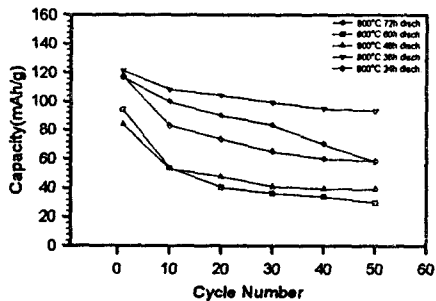
(111) 피크와 (311) 피크의 비를 보면 800°C 36시간 열처리한 경우가 0.37였고 다른 열처리 조건의 경우에는 약간 차이가 나서 0.32 ~ 0.49의 값을 나타내고 있다. 이 피크 비로서 800°C 36시간 열처리한 경우가 충방전 특성이 가장 좋을 것으로 기대되고 있다.

3-2 LiMn₂O₄/Li Cell의 정전류 충방전 특성

그림 2는 0.1mA/cm²의 전류밀도로 충방전을 행하였을 때의 충방전 용량을 나타내고 있다.



(a) charge capacity of prepared cathode



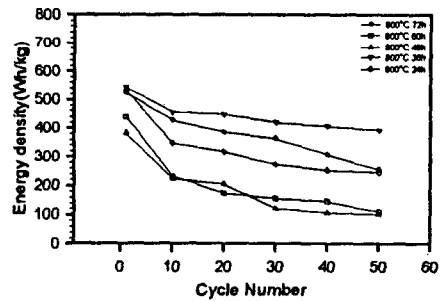
(b) discharge capacity of prepared cathode

Fig. 2. charge/discharge capacity of prepared cathode by heat treatment condition.

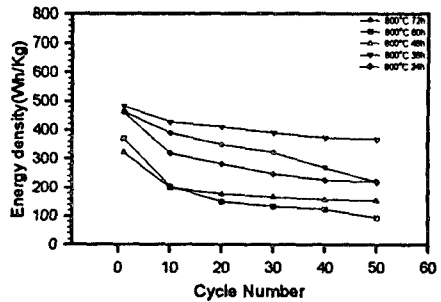
충전 용량에서 800°C 36시간 열처리하여 제조한 경우 첫 번째 싸이클 충전 용량이 131mAh/g으로 가장 높았고 50 싸이클까지의 충방전 시험에서도 다른 경우에 비해 매우 평탄한 특성을 보이고 있다. 이는 X-선 회절 분석 결과에서 (111)/(311) 피크 비가 0.37로서 우수한 특성을 보일 것으로 예상되었던 것과 일치하고 있다.

그림 3은 열처리 조건에 따라 제조된 정극들의 에너지 밀도를 나타내고 있다. 이 에너지 밀도는 충전 또는 방전 용량과 전위의 곱으로 구해 질 수 있다.

에너지 밀도는 충전 또는 방전 용량과 전위의 곱으로 나타내기 때문에 충방전 용량 곡선과는 다른 형태를 하고 있다. 800°C 36시간 열처리한 경우가 에너지 밀도도 높고 50 싸이클동안 평탄하며 안정하였다.



(a) energy density of cathode as charge



(b) energy density of cathode as discharge

Fig. 3. energy density of prepared cathode by heat treatment condition as charge/discharge.

그림 4는 열처리 조건에 따라 제조된 정극의 충방전 효율을 나타내고 있다.

제조된 정극 모두 첫 번째 싸이클에서는 89

~91% 정도로 충방전 효율이 낮았지만 10번째 싸이클 이후에는 모두 95%이상으로 높아지고 있으며 30번째 싸이클 이후에는 모두 97%이상으로 안정되고 있다. 그런데, 충방전 용량이나 에너지 밀도가 낮았던 800°C 48시간의 경우가 충방전 효율면에서는 가장 좋았고 충방전 용량이나 에너지 밀도가 가장 높았던 800°C 36시간의 경우가 충방전 효율이 가장 낮았다. 이로써 충방전 용량이나 에너지 밀도는 충방전 효율과 반대의 관계가 성립되는 것으로 생각된다.

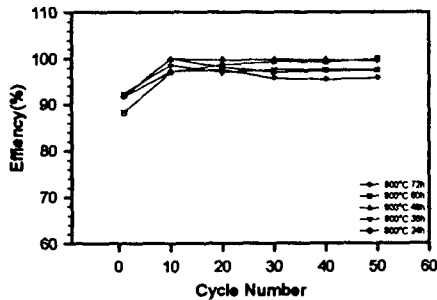


Fig. 4. charge/discharge efficiency of prepared cathode by heat treatment.

그림 5는 800°C 36시간 열처리하여 제조한 정극의 충방전 곡선을 나타내고 있다. 충전시에는 약 4.0V와 4.2V 부근에서 평탄 영역을 보이고 방전시에는 약 3.9V와 3.8V 부근에서 평탄 영역을 보이고 있다. 4.0V와 3.8V 부근의 평탄 영역은 단일 cubic구조가 나타나는 부분이고, 4.2V와 3.9V 부근의 평탄 영역은 두개의 cubic구조가 공존하는 부분이다.

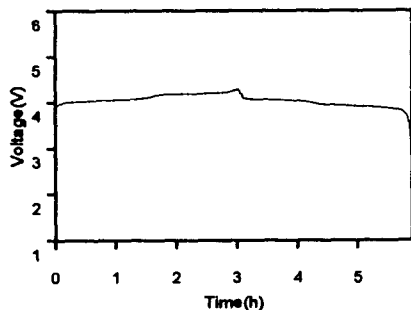


Fig. 5. charge/discharge curve of heated cathode at 800°C for 36h.

4. 결 론

LiMn₂O₄ 정극 활물질에 대한 XRD 분석 및 LiMn₂O₄/Li Cell의 충방전 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. X-선 회절 분석 결과, 열처리 조건에 따라 격자 상수와 (111)/(311) 피크 비가 달라짐을 알 수 있었다. (111)/(311) 피크 비는 결정 구조의 양이온 혼합 정도와 관계가 있는 것으로 생각된다.
2. 충방전 시험 결과, 800°C 36시간 열처리한 경우가 충방전 용량, 에너지 밀도가 가장 높았으며 이는 X-선 회절 분석 결과에서 (111)/(311) 피크 비가 0.37으로 우수한 충방전 특성을 보일 것으로 예상되었던 것과 일치하고 있다.
3. 충방전 시험에서, 충방전 효율은 800°C 48시간 열처리한 경우가 가장 높았고, 800°C 36시간 열처리한 경우는 가장 낮은 효율을 보였다. 이는 충방전 효율이나 에너지 밀도와는 반대적인 관계를 알 수 있었다.

참고문헌

1. E. Plichta, et al., "An Improved Li/Li_xCoO₂ Rechargeable Cell," J. Electrochem. Soc., Vol. 136, 7, pp. 1865-1869, 1989
2. J. R. Dahn et al., "Rechargeable LiNiO₂/Carbon Cells," J. Electrochem. Soc., Vol. 138, 7, pp. 2207-2211, 1991
3. T. Ohzuku et al., "Preliminary Results on Synthesis and Characterization of LiCo_{1-x}Ni_xO₂ (0 ≤ x ≤ 0.5) for 4-Volt Class of Rechargeable Lithium Cells," Chemistry Express, Vol. 5, 10, pp. 733-736, 1990
4. J. M. Tarascon et al., "Synthesis Condition and Oxygen Stoichiometry Effects on Li Insertion into the Spinel LiMn₂O₄," J. Electrochem. Soc., Vol. 141, 6, pp. 1421-1431, 1994.
5. T. Ohzuku et al., "Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cell," J. Electrochem. Soc., Vol. 137, 3, pp. 769-775, 1990