

도전재 종류에 따른 LiMn₂O₄정극의 AC Impedance 측정 및 충방전 특성

정인성^o, 성장호, 박복기*, 구활본
전남대학교 전기공학과, *전북산업대학 전기공학과

AC Impedance analysis and charge/discharge characteristics of LiMn₂O₄ cathode according to conductive agent

I. S. Jeong^o, C. H. Sung, B. G. Park*, H. B. Gu

Dept. of Electrical Eng. chonnam National Univ., *Dept. of Electrical Eng. chonbuk sanup Univ.

Abstract - LiMn₂O₄ is prepared by reacting stoichiometric mixture of LiOH·H₂O and MnO₂ (mole ratio 1 : 2) and calcinating at 800°C for 24h, 36h, 48h, 60h and 72h. At X-ray diffraction, cathode active materials calcined at 800°C for 36h, (111)/(311) peak ratio was 0.37. It was that crystal structure is formed very well. In the result of charge/discharge test, when heated at 800°C for 36h, charge/discharge characteristics of LiMn₂O₄ is the best and Super-s-black sort of conductive agent showed well property. Also, AC impedance creased gradually during cycling and stabilized after 10cycle.

본 연구에서 사용한 정극 활물질 LiMn₂O₄는 LiOH·H₂O와 MnO₂(몰비 1:2)를 에탄올 중에서 5시간 혼합하고, 100°C로 1시간 동안 진공 건조한 후 800°C에서 24, 36, 48, 60, 72시간 동안 열처리 하였다. 열처리 된 각각의 LiMn₂O₄ 시료를 Quartz 유발에서 미세하게 분쇄하였다.

1. 서 론

정보사회의 급속한 발달에 따라 휴대용 기기가 늘어나고 그에 따른 고성능의 전지를 필요로 하고 있다. 리튬 2차 전지는 에너지 밀도나 동작 전압 등이 우수하여 많이 연구되고 있다. 리튬 2차 전지의 정극 활물질로는 LiCoO₂¹⁾, LiNiO₂²⁾, LiMn₂O₄ 등이 많이 사용되고 있으나 자원이 풍부하고 가격이 싸다는 잇점이 있어 LiMn₂O₄에 연구의 초점이 모아지고 있다.

본 연구에서는 LiMn₂O₄를 제조하여 X-선 회절 분석을 통해 구조 발달 정도를 알아보고, 순환 전위 전류법, AC Impedance 및 충방전 시험을 통하여 전기화학적 특성을 조사하여 리튬 2차 전지의 정극으로 활용 가능성을 알아보았다.

2. 시료제조 및 실험방법

2.1. LiMn₂O₄의 제조

2-2. 전극의 제조

전극 제조는 80wt%의 정극 활물질, 도전재인 super-s-black 15wt%와 N-methylpyrrolidone (NMP)용매에 녹인 5wt%의 polyvinylidene fluoride(PVDF) 결합제를 균일하게 혼합한 다음 2cm x 2cm(단면기준, 면적 4cm²)의 Al foil에 도포하고, 10시간 동안 100°C로 진공 건조하여 제조하였다. 대향 전극은 Li 금속을 사용하였으며, 대향 전극의 면적은 2.5cm x 2.5cm로 하여 전지 성능이 정극에 의해 결정되도록 하였다. 전해액으로는 propylene carbonate(PC) 용매에 1M LiClO₄ 전해질을 용해시킨 전해액을 사용하였다.

2-3. 정극 활물질의 결정구조 분석

전극 제조에 사용된 각각의 LiMn₂O₄ 분말을 Rigaku사의 Dmax/1200 X-선 회절 분석기를 사용하여 결정 구조를 분석하였다. 주사범위(=2θ)는 5° - 70°였고, 주사 속도는 10°/min이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화시킨 CuKα₁(1.5405Å)선이였다.

2-4. AC Impedance 측정 및 충방전 특성 시험

LiMn₂O₄ 정극의 AC Impedance 측정 및 충방전 특성을 연구하기 위해 glove box내에 구성된 LiMn₂O₄/Li cell에 대해 4.5V ~ 3.0V 범위에서 순환전위전류 특성 시험을 행하고, 4.3V ~ 3V

범위에서 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 충방전 특성을 조사하였다. 그리고, 충방전 특성 시험과 함께 사이클에 따른 AC Impedance의 변화를 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 정극 활물질의 결정구조 분석

시간 변화에 따라 제조된 LiMn_2O_4 정극 활물질의 결정구조를 분석하기 위해 X-선 회절 분석을 하였다. 그림 1에 제조된 분말들의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 정극 활물질들을 모두 cubic 구조를 나타내고 있었다. X-선 회절 분석에 나타난

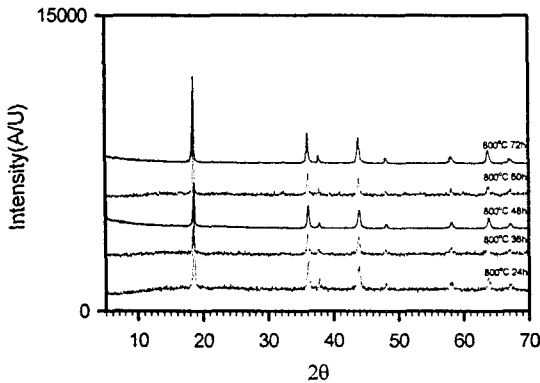


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of LiMn_2O_4 powder.

피크는 cubic 구조를 기준으로 했을 때 좌로부터 각각 (111), (311), (222), (400), (331), (511), (440), (531)에 해당된다. 또한, 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. (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 판단된다.

3.2. $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ Cell의 AC Impedance 및 충방전 특성

먼저, LiMn_2O_4 정극의 산화·환원과정과 충방전 과정동안의 안정성을 알아보기 위하여 순환전위전류법을 행하였다. 그림 2는 1M LiClO_4/PC 를 전해질 용액으로 사용하여 주사 속도 $0.05\text{mA}/\text{sec}$ 로, 전위 영역을 4.5V ~ 3.0V로 했을 때의 순환전위전류 그림이다. 이 전위 영역에서, 약 4.1V와

4.3V 부근에서 산화 피크가 나타나고, 이에 대응되는 환원 피크가 3.8V와 4.0V 부근에서 나타났다. 이 순환전위전류 그림을 통해서 볼 때 측정한

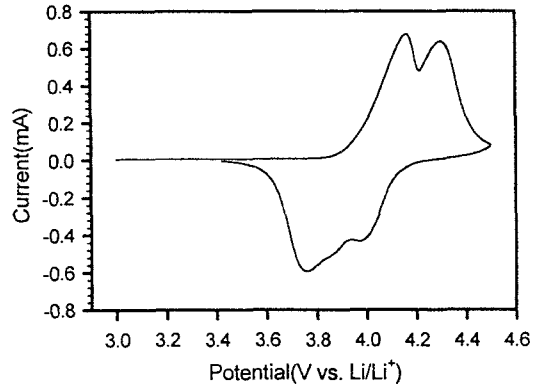
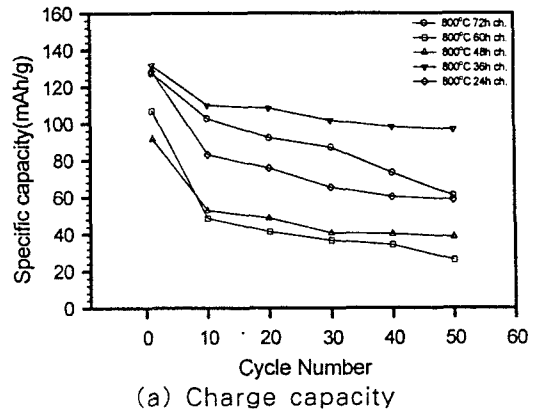
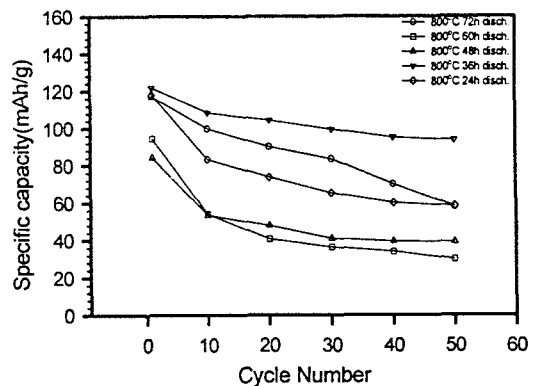


Fig. 2. Cyclic voltammogram of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ cell.

전압 범위에서는 각각 2개의 산화·환원 피크가 나타나므로써 가역적임을 알 수 있다. 그림 3은 800°C의 온도에서 시간 변화 조건에 의하여 제조된 정극 활물질들의 충방전 특성을 알아보기 위하여 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 충방전을 행하였을 때



(a) Charge capacity



(b) Discharge capacity

Fig. 3. Charge/discharge capacity of LiMn_2O_4 .

의 충방전 용량을 나타내고 있다. 충전 용량에서, 800°C 36시간 열처리하여 제조한 경우 첫 번째 사이클 충전 용량이 131mAh/g으로 가장 높았고, 50 사이클까지의 충방전 시험에서도 매우 평탄한 특성을 보이고 있고, 방전 용량에서도, 첫 번째 사이클 방전 용량이 121mAh/g 정도를 나타냈고, 그 이후 110mAh/g 정도를 유지하면서 안정하였다. 이는 X-선 회절 분석 결과에서 (111)/(311) 피크 비가 0.37로서 우수한 특성을 보일 것으로 예상되었던 것과 일치하고 있다.

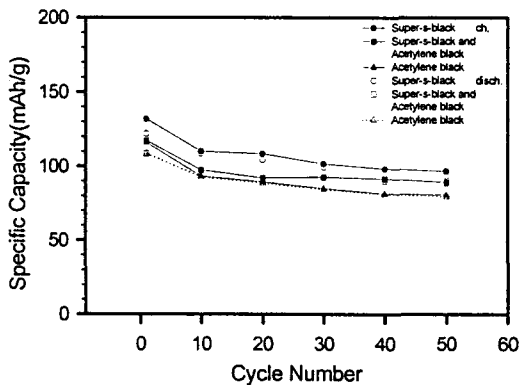


Fig. 4. Charge/discharge property by sort of conductive agent.

그림 4는 도전재 종류에 따라 LiMn₂O₄/Li cell의 충방전 용량 변화를 나타내고 있다. super-s-black을 도전재로 사용하였을 때 acetylene black이나 super-s-black과 acetylene black을 혼합해서 사용하였을 때보다 우수한 용량을 나타내었다. Ossola³⁾ 등은 충방전 과정에서 도전재와 전해액의 반응에 의해 Mn이 분해되고, 그에 따라 용량이 감소한다고 보고하였는데, 본 연구의 결과와 비교하여 볼 때, super-s-black보다는 acetylene black이 전해액과의 반응성이 더 커서 용량이 감소하는 것으로

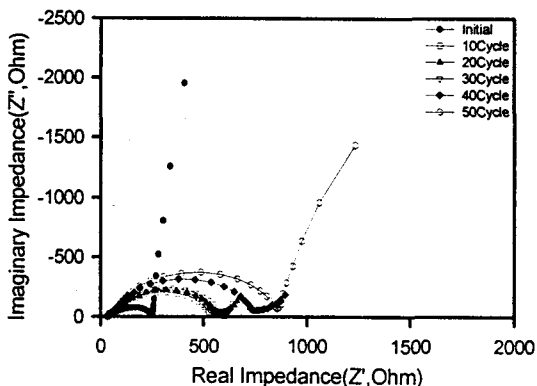


Fig. 5. AC impedance of LiMn₂O₄/Li cell as a function of cycling.

생각된다. 그림 5는 LiMn₂O₄/Li Cell의 충방전과정 동안 사이클이 진행함에 따라 변화하는 AC Impedance 결과는 나타낸 것이다. 초기에는 낮은 임피던스 값을 나타내다가 10cycle 후에는 임피던스의 증가폭이 점점 작아지면서 안정되어지는 것을 알 수 있었다. 이는 충방전 용량에서 10Cycle 이후에 안정되어지는 것과 거의 일치하고 있다.

4. 결 론

LiMn₂O₄ 정극 활물질에 대한 XRD 분석, 순환 전위전류법 그리고 LiMn₂O₄ 정극의 AC Impedance 측정 및 충방전 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. X-선 회절 분석 결과, 800°C에서 제조한 정극 활물질은 spinel 구조가 잘 형성되었고, 800°C 36시간 열처리한 경우가 (111)/(311) 피크비가 0.37이었다.
2. LiMn₂O₄/Li cell은 3.0V ~ 4.5V의 범위에서 산화·환원 반응이 가역적임을 알 수 있었다.
3. 800°C 36시간 열처리한 경우가 충방전 용량이 가장 높았고, 이는 X-선 회절 분석 결과에서 (111)/(311) 피크 비가 0.37으로 우수한 충방전 특성을 보일 것으로 예상되었던 것과 일치하였다. 또한, 도전재 종류를 달리하며 충방전 행한 결과에서는 super-s-black를 사용할 때가 acetylene black를 사용할 때보다 충방전 특성이 더 좋았다. 이는 acetylene black이 전해액과의 반응성이 커서 Mn 분해를 촉진시키고 결국, 용량 감소를 유발하는 것으로 생각된다.
4. AC Impedance 측정에서는; 초기에는 임피던스값이 작았으며, 10Cycle까지는 증가폭이 크다가 그 이후에는 증가폭이 감소하면서 점점 안정화되었다.

[참 고 문 헌]

- [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]. F. Ossola, G. Pistoia, R. Seeber and P. Uge, "Oxidation Potentials of Electrolyte Solutions for Lithium Cells," Electrochim. Acta., Vol 33, 47, 1988