

도전재 종류와 양에 따른 LiMn_2O_4 정극의 충방전 용량 및 Cycle 안정성

Charge/discharge capacity and cycle stability of LiMn_2O_4 cathode by sort and volume of conductive agent

정인성 ^o	전남대학교 전기공학과
박계춘	목포대학교 전기공학과
구할본	전남대학교 전기공학과

In-Seong Jeong ^o	Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ.
Gye-Choon Park	Dept. of Electrical Eng., Mokpo National Univ.
Hal-Bon Gu	Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ.

Abstract

We investigated effectness of sort and volume of conductive agent to charge/discharge capacity of LiMn_2O_4 . LiMn_2O_4 is prepared by reacting stoichiometric mixture of $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and MnO_2 (mole ratio 1 : 2) and heating at 800°C for 24h, 36h, 48h, 60h and 72h. All LiMn_2O_4 cathode active materials show spinel structure. Cathode active materials calcined at 800°C for 36h, charge/discharge characteristics and cycle stability have remarkable advantages. Used that super-s-black and 20wt% as conductive agent in LiMn_2O_4 , it is excellent than property of cathode used Acetylene black or mixture of Super-s-black and acetylene black at charge/discharge capacity and cycle stability. Also, specific efficiency of cathode is excellent as over 98% and that of first cycle is excellent as 92%.

1. 서 론

전지의 용도가 핸드폰이나 무선 전화기 등 휴대용 기기뿐만 아니라 위성용 및 전력 저장용, 전기 자동차용 등 그 쓰임이 급격하게 늘어나고 있다. 또한 환경 오염에 대해서도 많은 관심이 모아지면서 이러한 모든 요구를 수용할 수 있는 리튬 2차 전지에 대해 많은 연구가 진행되고 있다. 최근 리튬 2차 전지의 정극 활물질중에 $\text{LiCoO}_2^{1)}$, $\text{LiNiO}_2^{2)}$, $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2^{3)}$ 가 많이 연구되고 있으나, 재료의 가격이 비싸거나, 제조가 까다로운 점 등의 많은 단점이 있어, 자원이 풍부하고 가격이 싸다는 장점이 있는 $\text{LiMn}_2\text{O}_4^{4)}$ 에 대해 관심이 높아지고 있다.

본 연구에서는 최근 관심이 높은 LiMn_2O_4 정극 활물질을 열처리 시간에 따라 제조하여 우수한 특성을 나타내는 조건을 알아보고, 그 조건에서 제조된 정극 활물질에 대해서 도전재 종류와 양을 변화시키면서 충방전 특성에 미치는 영향을 알아보

고 최적의 조건을 조사하였다.

2. 시료제조 및 실험방법

2-1. LiMn_2O_4 의 제조

본 연구에서 사용한 정극 활물질 LiMn_2O_4 는 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 MnO_2 (몰비 1:2)를 에탄올 중에서 5시간 혼합하고, 100°C 로 1시간 동안 진공 건조한 후 800°C 에서 각각 24, 36, 48, 60, 72시간 동안 열처리 하였다. 열처리 된 각각의 LiMn_2O_4 시료를 Quartz 유발에서 미세하게 분쇄하였다.

2-2. 전극의 제조

전극 제조는 정극 활물질과 도전재로서 super-s-black, acetylene black 또는 acetylene black와 super-s-black 혼합물을 10wt% ~ 20wt% 혼합하고 N-methylpyrrolidone (NMP)용액에 녹인 5wt%의 polyvinylidene fluoride(PVDF)

결합제를 균일하게 혼합한 다음 2cm x 2cm(단면 기준, 면적 4cm²)의 Al foil에 도포하고, 10시간 동안 100℃로 진공 건조하여 제조하였다. 대항 전극은 Li 금속을 사용하였으며, 대항 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)선이었다.

2-4. 충방전 특성 시험

LiMn₂O₄ 정극 활물질의 충방전 특성 연구를 위해 glove box내에 구성된 LiMn₂O₄/Li cell에 대해 4.3V ~ 3V 범위에서 0.1mA/cm²의 전류밀도로 충방전 특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 정극 활물질의 결정구조 분석

온도와 시간 변화에 따라 제조된 LiMn₂O₄ 정극 활물질의 결정구조를 분석하기 위해 X-선 회절 분석을 하였다. 그림 1에 제조된 분말들의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 이 결과를 각 분말에 대한

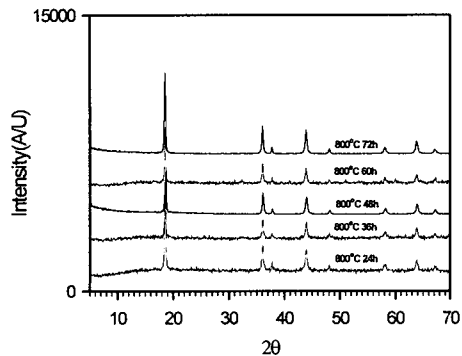


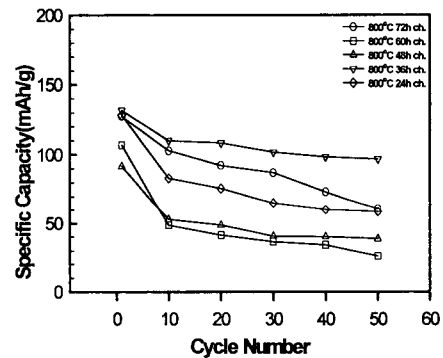
Fig. 1. X-ray diffraction patterns of LiMn₂O₄ powder.

JCPDS card의 표준 X-선 회절 피크의 위치와 일치하는 것을 확인하였다. X-선 회절 분석에 나타

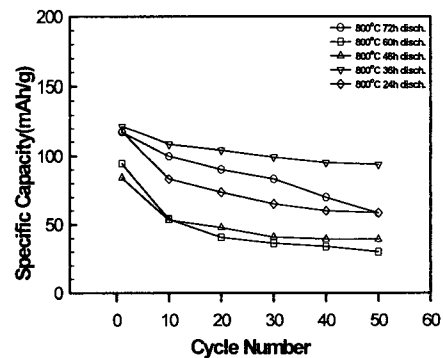
난 피크는 cubic 구조를 기준으로 했을 때 좌로부터 각각 (111), (311), (222), (400), (331), (511), (440), (531)에 해당된다. 그림에서 알 수 있듯이, 제조된 정극 활물질은 모두 cubic 구조를 기본으로 한 spinel 구조를 나타내고 있음을 알 수 있다. 그런데, LiMn₂O₄의 양이온 혼합 정도와 결정의 규칙성은 (111) 피크와 (311) 피크의 비로 알 수 있는데, (111)/(311) 피크의 비가 0.37 부근일 때가 가장 좋다⁵⁾. (111) 피크와 (311) 피크의 비를 보면 800℃ 36시간 열처리한 경우가 0.37로서, 충방전 특성이 가장 좋을 것으로 판단된다.

3-2. LiMn₂O₄/Li Cell의 충방전 특성

그림 2는 열처리 시간의 변화 조건에 의하여 제



(a) charge capacity



(b) discharge capacity

Fig. 2. Charge/discharge capacity of LiMn₂O₄ prepared at 800°C.

주된 정극 활물질들의 충방전 특성을 알아보기 위

하여 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 충방전을 행하였을 때의 충방전 용량을 나타내고 있다. 충전 용량에서, 800°C 36시간 열처리하여 제조한 경우 첫 번째 사이클 충전 용량이 $131\text{mAh}/\text{g}$ 으로 가장 높았고, 50 사이클까지의 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. 따라서, 이후의 실험에 대해서는 이 조건에 의해 제조된 정극 활물질을 사용하여 특성을 조사하였다.

그림 3은 도전제 종류에 따른 충방전 용량의 변

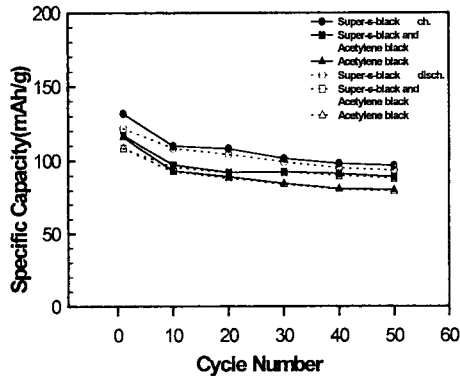


Fig. 3. Charge/discharge capacity of LiMn_2O_4 by sort of conductive agent.

화를 나타낸 것이다. LiMn_2O_4 정극의 도전제로 super-s-black을 사용하였을 경우가 다른 도전제 또는 혼합한 도전제를 사용한 경우보다 충방전 용량도 많고 충방전 사이클동안에도 더 안정되어 있음을 알 수 있었다. 이러한 이유는 오승모 교수⁴⁾ 등은 LiMn_2O_4 의 용량 감소 원인을 조사하여 정극에 포함된 도전제와 전해액 사이의 반응에 의한 Mn 용해가 중요한 요인이라고 하였는데, acetylene black이 사용되었을 경우가 super-s-black이 사용되었을 때보다 전해액과의 반응성이 커서 LiMn_2O_4 정극의 Mn을 더 쉽게 용해시키기 때문으로 생각된다.

그림 4는 도전제를 super-s-black을 사용하였을 때 도전제 양에 따른 충방전 용량의 변화를 나타내고 있다. 도전제를 20wt%를 사용하였을 경우, 첫 번째 사이클에서 $140\text{mAh}/\text{g}$ 의 충방전 용량을 나타내 이론 용량의 98% 이상의 우수한 특성을 나타내는 것을 알 수 있었다. 또한 높은 충방전 용량에도 불구하고 사이클 안정성도 비교적 우수한

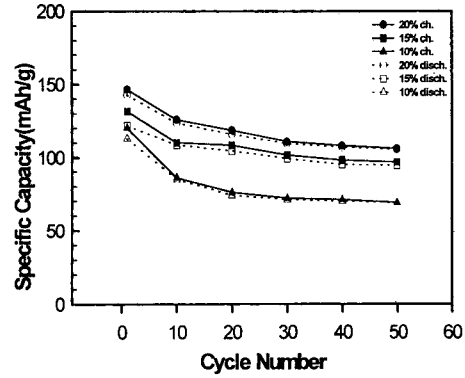


Fig. 4. Charge/discharge capacity of LiMn_2O_4 by volume of conductive agent.

것으로 나타났다. 15wt%를 사용하였을 경우에는 충방전 용량이 다소 감소하는 것을 알 수 있었다. 그러나, 15wt%를 사용하였을 경우에도 사이클 안정성이 비교적 좋은 것으로 나타났다. 그렇지만, 10wt%를 사용하였을 경우에는 충방전 용량이나 사이클 안정성면에서 특성이 크게 떨어지는 것을 알 수 있었다. 이에 따라, 도전제는 20wt%를 사용할 경우가 가장 좋고, 10wt%를 사용할 경우에는 그 특성이 크게 떨어지는 것을 알 수 있었다.

그림 5는 도전제 종류와 양에 따른 충방전 효율의 변화를 나타낸 것이다. 정극 활물질 모두 첫 번

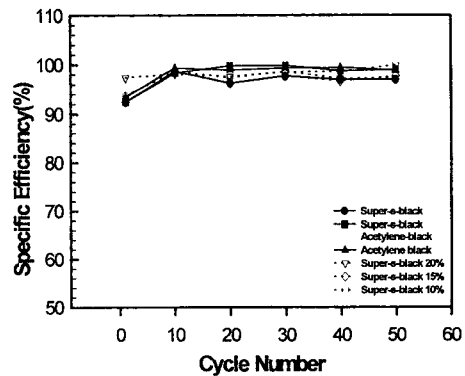


Fig. 5. Specific efficiency of LiMn_2O_4 by sort and volume of conductive agent.

째 사이클부터 90%이상의 높은 충방전 효율을 나타내고 있고, 두 번째 사이클 이후에는 96%이상의 높은 효율을 나타내고 있다. 그런데, 특히 도전제

로 super-s-black을 20% 사용한 경우에는 첫 번째 사이클부터 95%이상의 높은 효율을 나타내 충방전 효율면에서도 다른 정극에 비해 우수한 특성을 나타냄을 알 수 있었다.

4. 결 론

LiMn₂O₄ 정극 활물질에 대한 도전재 종류와 양에 따른 충방전 특성의 변화와 Cycle 안정성에 대하여 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 도전재 종류는 super-s-black을, 도전재 양은 20wt%를 사용한 경우가 충방전 용량이나 사이클 안정성 그리고 충방전 효율 등의 모든 면에서 우수한 특성을 나타내었다. 따라서, 정극 제조에 있어 super-s-black을 20wt%사용할 경우 우수한 특성의 정극을 제조할 수 있을 것으로 판단된다.
2. X-선 회절 분석 결과, 800℃에서 제조한 정극 활물질은 spinel 구조가 잘 형성되었고, 800℃ 36시간 열처리한 경우, (111)/(311) 피크비 0.37이었다.
3. 열처리 시간 변화에 따른 충방전 특성을 조사한 결과에서는 800℃ 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.
4. LiMn₂O₄ 정극을 제조하는 최적의 조건은 800℃ 36시간 열처리한 정극 활물질에 도전재로 super-s-black을 20wt% 섞었을 경우 충방전 효율이나 사이클 안정성, 충방전 효율, 이용률 등에서 우수한 특성을 가지는 정극을 만들 수 있을 것으로 판단된다.

본 연구는 한국전력공사의 지원에 의하여 기초 전력공학공동연구소 주관으로 수행되었음.

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). S. M. Oh, et al., "Dissolution of Spinel Oxides and Capacity Losses in 4V Li/LiMn₂O₄ Cell," J. Electrochem. Soc., Vol. 143, 7, pp. 2204-2211. 1996
- 5). 정인성, 성장호, 박계춘, 박복기, 구할본, "리튬 2차 전지용 정극 활물질 LiMn₂O₄ X-선 회절 분석 및 전기화학적 특성", '97 전기전자재료학회 춘계학술대회, pp. 107-110, 1997