

합성 물질의 종류 및 몰비 변화에 따른 LiMn_2O_4 의 전기화학적 특성

Electrochemical Properties of LiMn_2O_4 by the Sort of Mixing Materials and Variation of Mole ratios

최형기 ^o	전남대학교 전기공학과
박현배	전남대학교 전기공학과
정인성	전남대학교 전기공학과
구활본	전남대학교 전기공학과

Hyung Ki Choi ^o	Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ.
Hyun Bae Park	Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ.
In Seong Jeong	Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ.
Hal Bon Gu	Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ.

Abstract

It was studied that the effect of the mixing materials and the mole ratios on electrochemical properties 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 (EMD or CMD) and heating at 800°C for 36h. We obtained properties of crystal structure through X-ray diffraction. LiMn_2O_4 was reversible at 4.5V~3.0V and displayed two reduction and oxidation. Optimum synthesis results were obtained by reacting with $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and MnO_2 (EMD) at mole ratio 1:2.

1. 서론

최근, 휴대용 기기가 급격히 증가함에 따라 전지의 사용이 늘어가는 추세이다. 이미 니켈-카드뮴 전지나 납전지 등이 실용화되어 있으나 효율이 낮고 납이나 카드뮴등의 중금속이 환경 오염을 초래하므로 보다 고효율의 무공해 전지가 요구되었다. 이에 따라, 리튬 2차 전지가 연구되어 왔으나 기존의 리튬 2차 전지는 부극에 Li 금속을 사용하므로 무게가 무겁고 값도 비싸며, 무엇보다 폭발의 위험성이 있기 때문에 근래에는 리튬 이온 2차 전지에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 리튬 이온 2차 전지는 Li^+ 를 사용하므로 dendrite 현상이나 폭발의 위험성이 없고 동작전압이나 에너지 밀도가 높다. 리튬 이온 전지의 정극 활물질로는 LiNiO_2 ¹⁾, LiCoO_2 ²⁾, LiMn_2O_4 ³⁾ 등이 있는데 LiNiO_2 는 제조가 까다롭고 복잡하며, LiCoO_2 는 고가의 코발트로 인한 경제적인 문제가 있다. 반면, LiMn_2O_4 는 자원의 양이나 가격에 있어서 보다

경제적이다. 그래서 LiMn_2O_4 가 리튬이온 전지의 정극 활물질로 주목 받고 있다.

본 연구에서는 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 MnO_2 를 혼합물비와 MnO_2 의 종류를 CMD(chemical manganese dioxide)와 EMD(electrochemically manganese dioxides)로 달리하여 제조한 LiMn_2O_4 의 구조적 특성과 전기화학적 특성을 알아보기 위해서 X-ray 회절 분석을 하고, $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ cell에 대한 CV와 충방전 실험을 수행하였다.

2. 실험

2-1. LiMn_2O_4 제조

본 연구에서는 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Co.)와 MnO_2 (Aldrich Co.)의 몰비를 0.8, 1, 1.2:2로 하고, MnO_2 를 CMD와 EMD로 달리 하여 에탄올 중에서 5시간 혼합하고, 건조 시킨후 800°C , 36시간으로 Air분위기와 O_2 분위기로 나누어 열처리하여 LiMn_2O_4 를 제조하였다. 열처리 후 제조된 LiMn_2O_4 는 Quartz

유발에서 분쇄되었다.

2-2. 전극 제조 및 cell 구성

정극은 80wt%의 LiMn_2O_4 정극 활물질, 15wt%의 도전재 super-s-black, 5wt% PVDF(Polyvinylidene fluoride)를 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidinone)용매에서 균일하게 혼합한 다음 Al foil에 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 로 도포하고 100°C 로 10시간 동안 진공 건조하여 제조되었다. 제조된 전극을 glove box 안에서 질량을 쟀후 대향 전극으로 $2.5\text{cm} \times 2.5\text{cm}$ 의 Li금속을 사용하여 half cell ($\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ cell)을 구성하였다. 전해액으로는 1M LiClO_4 전해질을 Propylene carbonate 용매에 용해시킨 전해액(1M LiClO_4/PC)을 사용하였다.

2-3. LiMn_2O_4 의 결정구조 분석

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

2-4. 전기화학적 특성 실험

LiMn_2O_4 정극 활물질의 전기화학적 특성 연구를 위해 glove box내에서 구성한 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ cell을 4.5V ~ 3.0V 범위에서 순환전위전류 특성을 시험하고, 4.3V ~ 3.0V 범위에서 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 충방전 특성을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 정극 활물질의 결정구조 분석

출발 물질과 혼합 물비 그리고 열처리 분위기에 따라 제조된 LiMn_2O_4 정극 활물질의 결정구조를 분석하기 위해 X-선 회절분석을 하였다. 그림 1은 제조된 분말의 XRD분석 결과를 나타냈다. 이 X-선 회절분석에서 보인 여러 피크들을 cubic 구조를 기준으로 했을때 Miller지수로 나타내보면 왼편에서부터 각각 (111), (311), (222), (400), (331), (511), (440), (531)에 해당된다. $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{MnO}_2(\text{EMD})$ 의 물비를 0.8:2로 해서 제조한 정극 활물질은 33° 부근에서 Mn_2O_3 에 해당하는 피크가 나타나는 등 그외에 여러 곳에서 다른 활물질에는 없는 피크들이 나타남을 볼 수 있다. 이러한 피크들은 출발 물질들이 이 물비 조건에서 완전한 반응을 하지 않음을 의미한다. 그러므로 spinel 구조가 불완전하게 형성되었음을 알 수 있다. 또한,

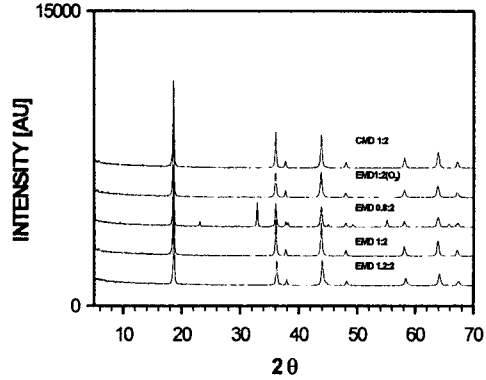


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of LiMn_2O_4 powder.

LiMn_2O_4 의 양이온 혼합정도와 결정의 규칙성은 (111)피크와 (311)피크의 비로 알 수 있는데, (311)/(111)피크의 비가 0.37 부근일 때가 가장 좋다⁴⁾. $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 EMD가 1:2일 경우 (111)/(311)피크의 비가 0.37이었고, 다른 활물질의 경우에는 0.33~0.44의 값을 나타내고 있다. 따라서, 공기 분위기에서 열처리한 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 EMD가 1:2일 경우의 결정구조가 0.37로 가장 규칙적임을 알 수 있다. 이 피크비로서 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 EMD가 1:2일 경우를 공기중에서 열처리했을 경우 충방전 특성이 가장 좋을것으로 예상된다.

3-2. 정극 활물질의 전기 화학적 특성

그림 2는 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ cell의 순환전위전류 곡선이다. 순환전위전류는 측정 범위내에서 산화·환원

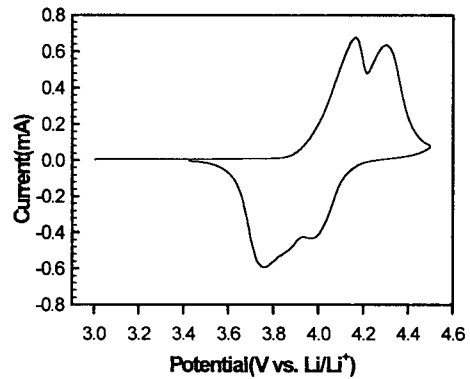


Fig. 2. Cyclic voltammogram of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ cell.

반응이 가역적인지를 알아보기 위해 측정하였다. 이 그림에서 정극 활물질의 내부로 Li이온이 deintercalation되는 산화 피크가 4.2V와 4.3V에 나타났고, 반대로 intercalation되는 환원피크가 3.8V와 4.0V에서 나타났다. 이 순환 전류전위 그림에서 산화 환원시에 2번의 뚜렷한 피크가 나타난 것으로 보아 3.5V~4.5V사이의 측정 범위에서 가역적임을 알 수 있다. 또한, 3.0V~3.4V에서는 전류가 거의 흐르지 않은 것으로 보아 충방전 용량이 없음을 알 수 있다.

그림 3은 출발 물질을 달리하여 800°C 온도에서 36시간동안 열처리해 제조된 정극 활물질들의 충방전 특성을 알아보기 위하여 0.1mA/cm²의 전류밀도로 충방전 시험을 했을때의 방전 용량을 나타낸 것이다. 출발 물질 EMD MnO₂로 제조한 경우

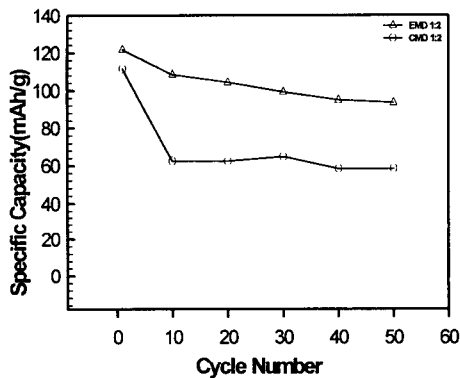


Fig. 3. Specific discharge capacity of LiMn₂O₄ by the different starting materials.

첫 cycle의 방전 용량이 121mAh/g로 CMD MnO₂의 110mAh/g보다 높게 나타났다. 또한, EMD MnO₂로 제조한 정극은 처음부터 50cycle까지 방전 용량이 121~93mAh/g로 안정적으로 나타났지만, CMD는 10cycle후에 방전 용량이 60mAh/g 정도로 낮게 유지되었다. 이것은 EMD 1:2가 X-선 회절 분석 결과에서 (311)/(111) 피크 비가 0.37로서 우수한 전기화학적 특성을 나타낼 것으로 예상했던 것과 일치한다. 여기서 정극 활물질의 결정구조가 방전 특성에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 이는 CMD와 EMD MnO₂의 제조상의 차이에 의해 물질이 가지는 기본 특성이 조금 달라지게 된다. 이와같은 출발 물질의 기본 특성의 차에 의해 LiMn₂O₄를 제조할 때 결합력의 차이가 생기기 때문이라고 생각된다.

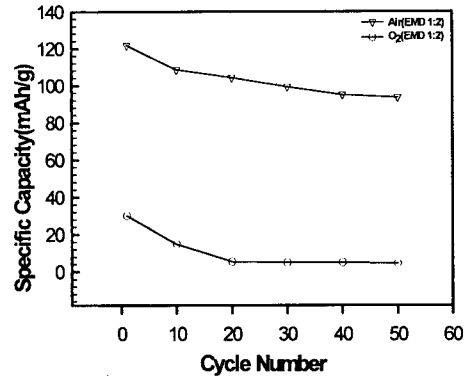


Fig. 4. Specific discharge capacity of LiMn₂O₄ by the different atmosphere.

그림 4는 열처리 분위기를 달리하여 800°C 온도에서 36시간동안 열처리해 제조된 정극 활물질들의 충방전 특성을 알아보기 위하여 0.1mA/cm²의 전류밀도로 충방전 시험을 했을때의 방전 용량을 나타낸 것이다. 이 그림은 공기 분위기로 열처리한 것이 산소 분위기보다 방전 용량이 매우 높게 나타남을 보여준다. 이에 대한 원인은 아직 밝혀지지 않아 차후 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다.

그림 5는 출발 물질의 혼합 물비를 달리하여 800°C에서 36시간동안 열처리해 제조된 정극 활물질들의 충방전 특성을 알아보기 위하여 0.1mA/cm²의 전류밀도로 충방전 시험을 했을때의 방전 용량을 나타낸 것이다. 혼합 물비를 1:2로 제조한 정극 활물질의 경우가 가장 좋은 방전 용량을 나타냈다.

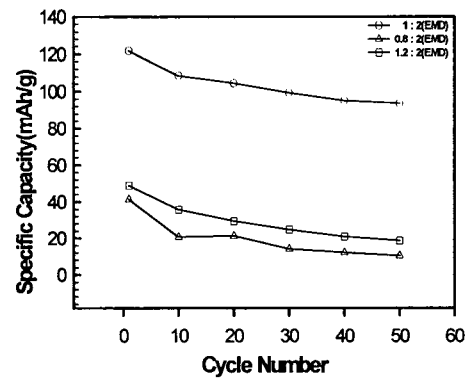


Fig. 5. Specific discharge capacity of LiMn₂O₄ by the different mole ratios.

이것은 출발 물질의 몰비를 달리함으로써 원자간의 불균형이 발생하여 spinel 구조에 비틀림이 발생하고 Li이온의 자리가 파괴되기 때문에 용량이 감소하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

다음은 출발 물질의 종류 및 몰비 변화에 따른 LiMn_2O_4 의 전기화학적 특성의 결과이다.

1. 정극 활물질의 방전 용량에서 CMD보다 EMD의 경우가, 혼합 몰비 0.8, 1.2:2보다 1:2의 경우가 가장 높았으며, 산소 분위기보다는 공기 분위기에서 열처리 한 경우가 전기화학적 특성이 우수하였다.
2. 정극 활물질의 X-선 회절 분석 결과 (111)피크와 (311)피크의 비가 0.37인 EMD 1:2가 다른 것에 비해 결정 구조가 좋은 것으로 나타났다.
3. 순환전위전류 결과 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ cell은 산화환원시에 2번의 뚜렷한 피크가 나타난 것으로 보아 전압영역 3.5V~4.5V사이에서 가역적임을 알 수 있었다.

본 연구는 한국 과학 재단 핵심전문연구비 및 전남대학교 국책 사업부 학생 학술 활동 연구비 지원에 의하여 수행되었음.

참고 문헌

- 1). R. V. Moshtev, P. Zlatilova, V. Manev, Atsushi Sato, "The LiNiO_2 solid solution as a cathode material for rechargeable lithium batteries," J. Power Sources, 54, pp. 329-333, 1995
- 2). T. Nohma, H. Kurokawa, M. Uehara, M. Takahashi, K. Nishio, T. Saito, "Electrochemical characteristics of LiNiO_2 and LiCoO_2 as a positive material for lithium secondary batteries," J. Power Sources, 54, pp. 522-524, 1995
- 3). A. Momchilov, V. Manev and A. Nassalevska, "Rechargeable lithium battery with spinel-related MnO_2 II. Optimization of

- the LiMn_2O_4 synthesis conditions," J. Power Sources, 41, pp. 305-314, 1993
- 4). 정인성, 성장호, 박계춘, 박복기, 구할분, "리튬 2차 전지용 정극 활물질 LiMn_2O_4 의 X-선 회절 분석 및 전기화학적 특성", '97전기전자재료학회 춘계 학술대회, pp. 107-110, 1997