

유기 전해액 LiMn₂O₄/Lithium 전지의 전기화학적 특성

Electrochemical Characteristics of LiMn₂O₄/Lithium Cells in Organic Electrolyte

임정환, 도철훈, 문성인, 윤문수

(Jeong Hwan Lim, Chil Hoon Doh, Seong In Moon, and Mun Soo Yun)

Abstract

The electrochemical properties of LiMn₂O₄ as a cathode and an anode for the lithium secondary battery were evaluated. When LiMn₂O₄ material was used as the cathode with the current collector of aluminum, the 1st specific capacity and the 1st Ah efficiency in LiMn₂O₄/lithium cell were 123 mAh/g and 91.7%, respectively. The anodic properties of LiMn₂O₄ material was also evaluated in the LiMn₂O₄/lithium cell with the current collector of copper. It showed that the LiMn₂O₄ was useful as the anode for the lithium secondary battery. During the 1st discharge, a potential plateau was observed at the potential of 0.3 V_{Li/Li+}. The 1st specific charge capacity and the 1st specific discharge capacity were 790 mAh/g and 362 mAh/g, respectively. Therefore, the 1st Ah efficiency was 46%. The discharge capacity was gradually faded with the charge-discharge cycling to about 50th cycles. Thereafter, the discharge capacity was stabilized to about 110 mAh/g.

Key Wards(중요용어) : LiMn₂O₄, Anode Application, Lithium, Battery

1. 서론

리튬이차전지는 일반적으로 전이금속산화물 정극, 리튬염 함유 유기전해액 및 탄소 부극으로 구성한다. 리튬이차전지 부극은 리튬금속 및 Li-Al 합금에 대한 연구 진행과 함께, 탄소부극의 개발로 리튬이온전지의 상용화를 실현하였다. 최근 탄소부극의 용량 한계를 극복하기 위한 고용량 재료로서 poly para-phenylene(PPP)¹⁾ 및 polyacene(PAS)²⁾ 재료 및 SnO_x³⁾계의 금속산화물에 대한 연구가 진행 중이다.

본 연구에서는 기존의 리튬전이금속산화물 정극재료인 LiMn₂O₄에 대한 리튬이차전지용 정극 특성의 도출과 함께 리튬이차전지용 부극 재료로서의 특성을 연구하였다.

2. 실험

2.1. 탄소/리튬 이차전지 적용 시험

LiMn₂O₄ 재료는 Allied Signal사에서 제조한 것으로서 Li_{1.04}Mn₂O_{4.09}의 조성이었다. 재료의 bulk density와 tap density는 각각 1.4 및 1.8 g/mL이며, 진밀도는 4.08 g/mL였다. 입도(D(50))와 비표면적은 각각 28 μm 및 1.5 m²/g이었다. 도전재료는 SG01(평균입도 1μm)의 흑연재료와 super p black(SPB)을 사용하였다. 결합제로는 polyvinylidene fluoride(PVDF) homopolymer (Aldrich Co.)를 사용하였다. LiMn₂O₄, SG01, SPB 및 PVDF =86, 4, 4, 6 중량비율의 혼합물에 분산용매인 N-methylpyrrolidone(NMP)을 첨가한 후, zirconia ball과 함께 attrition miller로 분산하여 탄소부극용 합제를 제조하였다. 제조한 합제를 알루미늄 및 구리 집전체에 일정두께로 도포 후 120℃의 기류에서 건조하여 LiMn₂O₄ 전극을 제조하였다. 건조한 전극을 twin roller로 압착

* 한국전기연구원 전라기술연구단 전지연구그룹

Fax: 055-280-1590

E-mail : chdoh@keri.re.kr

한 후, 20 x 40 mm²의 전극으로 제조하였다.

제조된 전극과 상대전극인 리튬박, 그리고 polyethylene 격리막을 이용하여 jelly roll을 제조하고, glove box 내에서 1M LiPF₆/EC+DEC(1:1 vol%)의 유기전해액을 이용하여 3전극 전지⁴⁾를 제작하였다.

상기의 전해액 조성에 대한 LiMn₂O₄/electrolyte/lithium 전지를 Toscat C/D Tester를 이용하여 충방전 시험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. XRD 및 SEM 분석

본 재료의 XRD와 SEM을 그림 1 및 그림 2에 나타내었다. XRD에서 d₁₁₁ 및 d₄₀₀은 2.4086Å 및 2.0584Å로서, 격자상수가 8.2335Å인 spinel LiMn₂O₄의 결정구조를 나타내었다. 10,000배율의 SEM 사진에서 nano-sized particles로 구성됨을 확인할 수 있으며, 2,000배율 및 500배율의 사진에서 이들이 agglomerate를 형성하고 있으며, 약 50 μm내외의 입자를 형성함을 확인할 수 있다. 본 재료를 이용하여 제조한 전극을 그림 3과 같이 SEM으로 분석한 바, 약 50 μm의 입자는 nano-sized particles로 분쇄되어 전극을 형성함을 확인하였다.

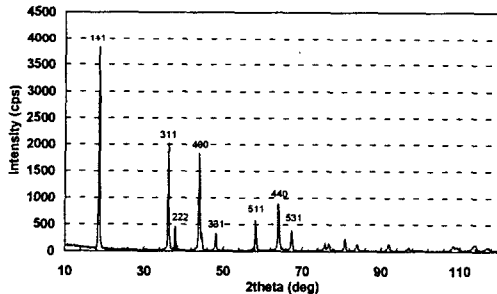


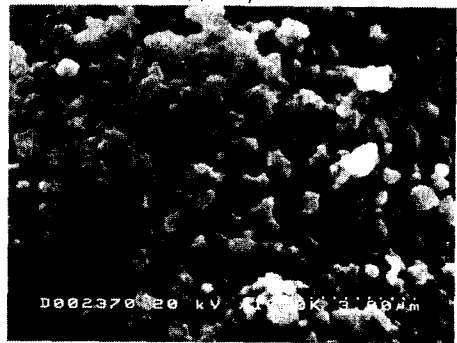
Fig. 1. XRD pattern of LiMn₂O₄ material.



(a) x 500



(b) x 2,000



(c) x 10,000

Fig. 2. SEM images of LiMn₂O₄ material.

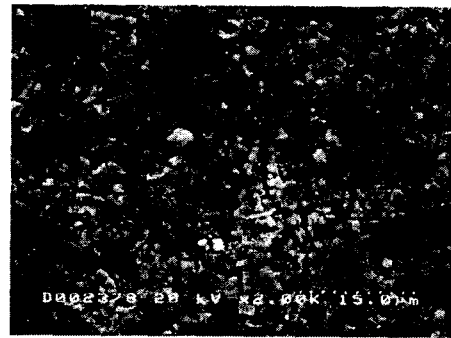


Fig. 3. SEM images of LiMn₂O₄ electrode(x 2,000):
LiMn₂O₄:SGO1:SPB:PVDF= 86:4:4:6 wt. ratio.

3.2. 리튬2차전지용 정극재료 특성

LiMn₂O₄/Lithium 전지의 특성을 도출하기 위하여 시험 전압범위를 리튬기준전극에 대하여 4.4V에서 3.0V까지로 하고, 전류밀도는 10시간율에 해당하는 0.25 mA/cm²로 3회 충방전하여 전지의 비용량 및 효율 특성을 도출하고, 4~6회의 충방전은 rate capability 특성 도출을 위하여 고전류로부터 저전류까지 연속적으로 정전류 방전하는 signature 방전법을 사용하였다. 전압 및 전류의 변화를 그림 4에 나타내었다. 제1차 충방전에서 충전 및 방전의 비용량

은 각각 134 mAh/g 및 123 mAh/g으로 나타나, 제1차충방전효율은 91.7%를 나타내었다. 2차 이후의 충방전 시험 결과는 표 1에 나타낸 바와 같다. Signature 방전법에 의한 3회의 방전 동안 획득한 결과를 그림 5에 나타내었다. 제1차 signature 방전법의 경우 방전율의 증가에 따라 비용량이 감소하여 0.5C율에서부터 급격한 감소를 나타내었다. 제2차 및 제3차의 경우 전극저항의 증가로 방전율 특성은 급격히 퇴화하는 경향을 나타내었다.

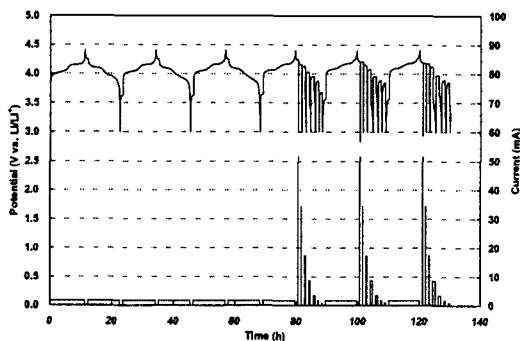


Fig. 4. Charge-discharge profile of LiMn₂O₄/Lithium cell.

Table 1. Charge-discharge properties of LiMn₂O₄/Lithium cell

Cycle No.	Qc(mAh/g)	Qd(mAh/g)	AhEff.(%)
1	134	123	91.7
2	127	123	96.5
3	126	122	97.1
4	125	121	97.0
5	123	119	96.2
6	120	116	96.6

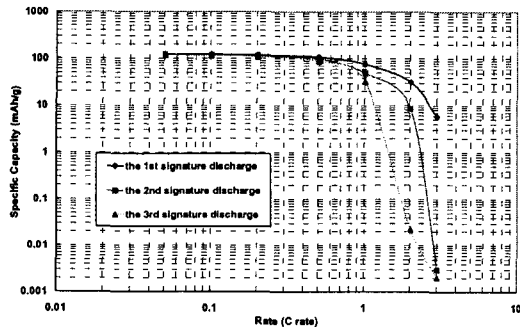


Fig. 5. Rate capability of LiMn₂O₄/lithium cell.

3.3. 리튬2차전지용 부극재료 특성

정극 집전체인 알루미늄을 0V의 저전위까지 사용하면 리튬과 반응하여 Li-Al 합금을 형성하는 것으로 알려져 있다. 정극 시험전지로 구성된

LiMn₂O₄/lithium 전지를 0V의 저전위 영역까지 방전할 경우, 상기의 Li-Al 합금의 형성과는 다른 영역에서 전위 plateau가 나타남을 확인할 수 있다. 본항에서는 저 전위에서 나타나는 LiMn₂O₄ 재료의 potential plateau 특성에 대한 것이다. 저 전위 특성을 시험하기 위한 전지는 정극 특성을 시험하기 위한 LiMn₂O₄/lithium 전지와 동일하게 제조하였으며, 단, 집전체는 알루미늄의 합금형성을 배제하기 위하여 구리박막으로 대체하였다.

Cyclic voltammetry법을 이용하여 LiMn₂O₄(단면도포, 55.7 mg/8 cm²)/lithium cell을 0.1 mV/sec의 주사속도로 0~3V 전위범위를 시험한 바, 그림 6의 결과를 도출할 수 있었다. 제1회 환원과정에서는 약 0.4V에서 전류가 증가하기 시작하였으며, 0V까지 지속적인 증가를 나타내어 리튬석출이 아닌 다른 종류의 환원반응이 나타남을 확인할 수 있다. 본 반응은 가역적으로서 산화과정 중 1.35V에서 전류 peak를 나타내었다. 제2회 이후의 환원과정에서는 제1회와 달리 약 0.5V부터 전류가 증가하기 시작하였다. 즉, 제1차 환원과정과는 다른 반응을 하는 것을 알 수 있다. 전체 시험구간인 0~3V 영역에서 기타의 부반응은 없어 전지재료로서 좋은 특성을 나타내었다.

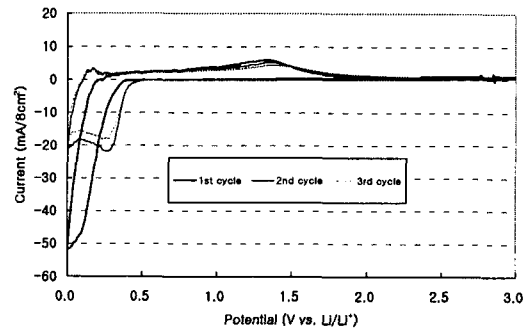
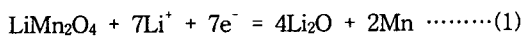


Fig. 6. Cyclic voltammogram of LiMn₂O₄/lithium cell.

본 전지를 충방전 시험기를 이용하여 전지특성을 도출하였다. 5 mA/cm²의 전류밀도로 10 mV에서 3V의 전위구간을 정전류 충방전 시험한 결과를 그림 7에 나타내었다. 제1차 충전과정 중 초기에는 급격히 0.18V까지 감소 후 곧 회복되어 0.28V에서 전위 plateau를 나타내었으며, 충전에 따라 점차 전위가 감소하였다. 제1차 충전비용량은 790 mAh/g-LiMn₂O₄를 나타내었다. 방전은 충전과는 다른 거동을 보였으며, 제1차 방전비용량은 362 mAh/g을 나타내어, 제1차 충방전 효율은 46%였다. 흑연재료와 비교하여 비용량은 유사한 정도였으며, 용량밀도는 재

료의 밀도가 약 2배인 바, 약 2배의 값을 가진다. 제2차 충전의 전위변화는 제1차 과정보다 높은 전위에서 진행되었으며, 이는 반응 기구가 다른 것으로 볼 수 있다. 본 현상과 관련하여 최근 Tarascon⁵⁾은 전이금속산화물이 환원되어 nano-sized 금속 분말로 변형하고 리튬산화물을 형성하는 과정이라고 밝힌 바 있다. Dahn⁶⁾은 SnO_x의 전기화학적 환원으로 Sn과 Li₂O가 형성됨을 제시하였다. 본 연구결과는 전위변화 경향 등 전반적으로 Tarascon 및 Dahn의 연구결과와 유사한 것으로 생각할 수 있으며, 이에 근거하여 본 충전과정은 식 (1)과 같이 생각할 수 있다.



LiMn₂O₄의 formular weight는 181이므로 식 (1) 반응의 이론비용량은 1,037 mAh/g인데 790 mAh/g의 제1차 충전전기량이 소요된 것은 76.2%의 이론치에 해당한다. 동일한 조건으로 계속 충방전환 결과를 그림 8에 나타내었으며, 초기 약 50회 동안 급격한 capacity fading을 나타내었으나, 이후 110 mAh/g의 안정한 충방전 특성을 나타내었다.

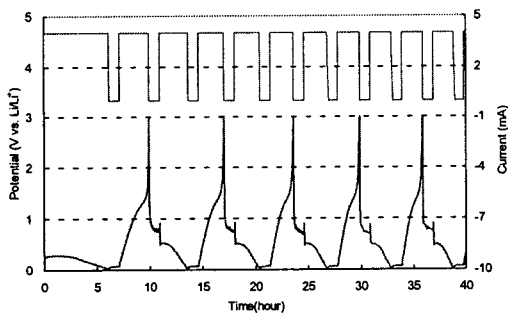


Fig. 7. Charge-discharge patterns of LiMn₂O₄/lithium cell.

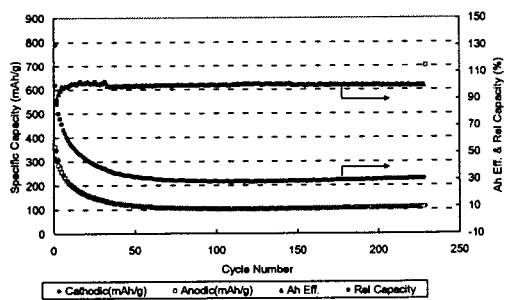


Fig. 8. Cycling properties of LiMn₂O₄/lithium cell.

4. 결론

리튬이차전지용 전극재료로서 LiMn₂O₄ 재료에 대한 정극 및 부극 재료로서의 전기화학적 특성을 연구하였다.

알루미늄 집전체로 구성된 LiMn₂O₄/Li 전지는 제1차비용량과 제1차Ah효율이 각각 123 mAh/g 및 91.7%였다.

구리 집전체로 구성된 LiMn₂O₄/Li 전지는 리튬이차전지용 부극으로서의 특성을 나타내었으며, 제1차 충전(정극/LiMn₂O₄ 전지 기준) 동안 약 0.3V에서 전위평탄영역을 형성하였다. 제1차방전비용량은 및 제1차Ah효율은 362 mAh/g 및 46 %였다. 방전비용량은 충방전의 진행에 따라 50회까지 점진적으로 감소하였으며, 이후부터는 110 mAh/g의 안정한 값을 나타내었다.

참고문헌

- [1] M. Dubois, G. Froyer, D. Billaud, Synth. Met., 96, 217 (1998).
- [2] T. Yamabe, K. Tanaka, H. Ago, K. Yoshizawa, S. Yata, Synth. Met., 86, 2411 (1997).
- [3] Y. Idota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaki, Science, 276, 1395 (1997).
- [4] C.H. Doh, S.I. Moon, M.S. Yun, C.J. Park, D.H. Yum and S.K. Yun, J. Korean Electrochem. Soc., 2, 123 (1999)
- [5] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Depont, and J-M. Tarascon, Nature, 407, 496-499 (2000).
- [6] I.A. Courtney, J.R. Dahn, J. Electrochem. Soc., 144, 2943 (1997).