

## 리튬 폴리머 전지용 $\text{LiMnO}_2$ 의 열처리 온도에 따른 충방전 특성

### Charge-discharge Properties of $\text{LiMnO}_2$ as a Function of Heat Treatment Temperature for Lithium Polymer Batteries

조영재\*, 위성동\*, 김상기\*, 구할본\*, 김종욱\*\*, 박계춘\*\*\*

( Young-Jai Cho\*, Sung-Dong Wee\*, Sang-Ki Kim\*, Hal-Bon Gu\*, Jong-Uk Kim\*\*, Gye-Choon Park\*\*\* )

#### Abstract

The properties of  $\text{LiMnO}_2$  was studied as a cathode active material for lithium polymer batteries.  $\text{LiMnO}_2$  cathode active materials were synthesized by the reaction of  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  at various temperature under argon atmosphere. The powders were characterized by the X-ray diffraction. For lithium polymer battery applications, the  $\text{LiMnO}_2$  cell was characterized electrochemically by charge-discharge experiments and a.c. impedance spectroscopy. And the relationship between the characteristics of powders and electrochemical properties was studied in this research. A maximum discharge capacity of 160-170 mAh/g for *o*- $\text{LiMnO}_2$  cell was achieved. The capacity of *o*- $\text{LiMnO}_2$  electrode demonstrated better than of the spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  by solid-state reaction.

**Key Words** :  $\text{LiMnO}_2$ , Cathode, Lithium polymer battery, A.C impedance

#### 1. 서론

최근들어 video 캠코더, cellularphone 등의 휴대용 전기·전자기기의 소형화, 경량화 및 고성능화 추세에 따라 이들 전기·전자기기의 전원으로 사용되는 전지는 에너지 밀도가 높은 고성능 이차 전지가 요구되고 있으며, 또한 환경오염 문제가 없는 무공해 전지 개발의 필요성과 중요성이 대두되고 있다.[1-2] 리튬 이차 전지의 정극 활물질로서  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$

와 같은 층상형 구조의 혼합물이 사용되어 왔으나 재료가 비싸고 제조가 어렵기 때문에 저렴한 스피넬 구조의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 가 많이 주목을 받고 있다. 그러나,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 충방전이 진행되는 동안 급격한 용량 감소와 짧은 사이클 수명 때문에  $\text{LiCoO}_2$ 와 같은 층상형 구조를 가지며 높은 이론용량을 가진  $\text{LiMnO}_2$ 에 대한 연구가 현재 더불어 진행중이다.  $\text{LiMnO}_2$ 는 고상법에 의해서 합성될 수 있으며 우수한 사이클 특성을 보인다.[3-4]

본 연구에서는 다양한 열처리 온도에서 합성된  $\text{LiMnO}_2$ 를 정극 활물질로 25PVDF/LiClO<sub>4</sub>PC<sub>10</sub>EC<sub>10</sub>의 고분자 전해질을 사용하여 cell을 구성한 후, 전기화학적 특성, 임피던스 특성, 충방전 특성 및 cycle 수명 등의 연구를 수행하였다.

\* 전남대학교 전기공학과  
(광주광역시 북구 용봉동 300,  
Fax: 062-530-0077  
E-mail : arang03@hanmail.net)  
\*\* 전북대학교 전자정보사업단  
\*\*\* 목포대학교 전기제어공학부

## 2. 실험

### 2.1 LiMnO<sub>2</sub>의 제조

*o*-LiMnO<sub>2</sub>는 LiOH·H<sub>2</sub>O와 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 출발 물질로 하여 제조 하였다. 혼합물은 450°C에서 5시간동안 1차 열처리 하였고, 2차 열처리는 650°C에서 800°C까지의 열처리 온도조건으로 각각 12시간동안 열처리 하여 최적의 LiMnO<sub>2</sub> 제조 조건을 파악하였다. 열처리는 아르곤 분위기에서 수행하였으며, 시료는 냉각 후 유발로 미세하게 분쇄하였다. Li:Mn의 몰비는 1.1:1로 제조하였는데 이것은 전기화학적 반응성을 증가시키기 위한 것이다.[5] 제조된 정극 활물질은 Rigaku사의 Dmax X-선 회절 분석기를 사용하여 결정 구조를 분석하였다. 이 때 주사범위(=2θ)는 5° ~ 90° 였고, 주사속도는 5° /min이었다. X-선은 CuK<sub>α</sub>선이였다.

### 2.2 전극의 제조.

전극 제조는 정극 활물질로 80wt% LiMnO<sub>2</sub>에 15wt%의 SP270을 도전제로 첨가하였고 5wt%의 PVDF(polyvinylidene fluoride)를 결합제로 첨가하여 NMP(N-methylpyrrolidene) 용매에 녹여 균일하게 혼합한 후, Al foil에 도포하여 90°C로 건조하였다. 건조된 전극을 roll press로 압착한 후 2cm×2cm로 절단하여 전극을 제조하였고, 마지막으로 12시간동안 110°C로 진공 건조하였다.

### 2.3 순환전압전류측정 및 충방전 실험.

제조한 LiMnO<sub>2</sub> 전극은 25PVDF/LiClO<sub>4</sub>/PC<sub>10</sub>/EC<sub>10</sub> 고분자 전해질을 사용하여 cell을 구성한 뒤, 전기화학적 특성을 알아보기 위하여 0.2mV/sec의 주사속도로 2.2V~4.3V의 전압영역에서 수행하였고, 0.1mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 2.2V~4.3V의 전압영역에서 충방전 특성을 측정하였으며 충방전 사이클시 저항 변화를 알아보기 위해 Zahner Elektrik사의 IM6 Impedance measurement system을 이용하여 임피던스를 측정하였으며 이 때, 교류전압의 진폭은 50mV였고 주파수는 2MHz~10mHz로 변화시켰다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 열처리 온도에 따라 제조된 LiMnO<sub>2</sub>의 결정 구조를 분석하기 위하여 측정한 X-선 회절 분

석 결과를 나타내고 있다. 그림에서 650°C에서 제조한 정극 활물질의 피크는 출발물질들이 완전한 반응을 하지 않아 결정성이 떨어짐을 나타내고 있다. 700°C, 750°C에서 제조된 정극 활물질은 18° 부근에서 불순물 피크가 나타나며 800°C에서 제조된 정극 활물질의 피크에서는 전형적인 *o*-LiMnO<sub>2</sub> 구조와 일치함을 보여준다.

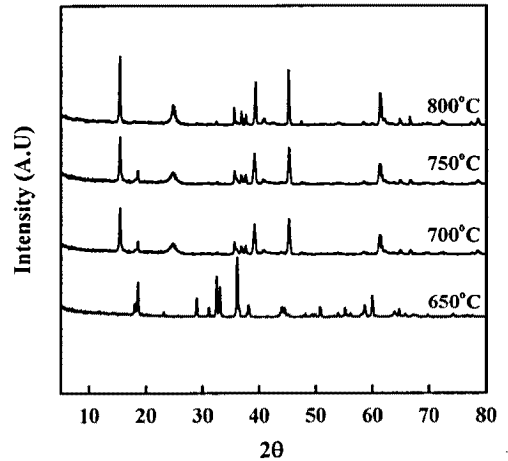


그림 1. 열처리 온도에 따른 LiMnO<sub>2</sub>의 X-선 패턴  
Fig 1. X-ray patterns of LiMnO<sub>2</sub> as a function of heat treatment temperature

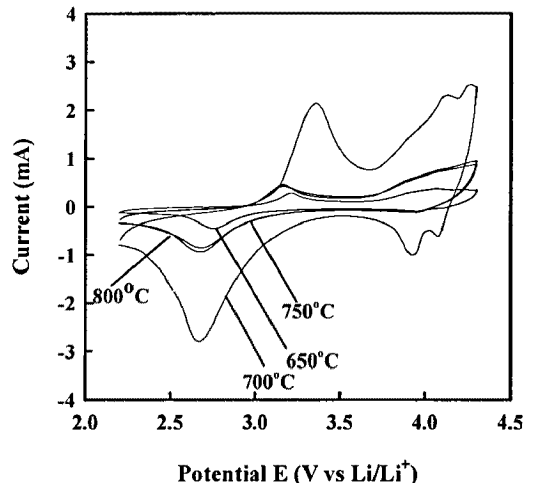


그림 2. LiMnO<sub>2</sub>/Li 전극의 순환전압전류특성  
Fig 2. Cyclic voltammogram of LiMnO<sub>2</sub>/Li cellcell

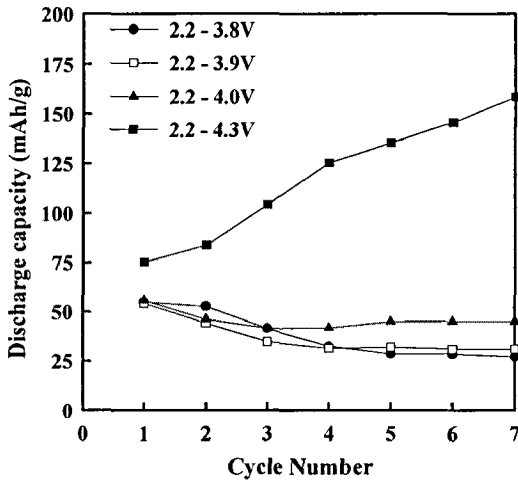


그림 3. 전압에 따른 LiMnO<sub>2</sub>의 방전 용량  
 Fig 3. Discharge capacity of LiMnO<sub>2</sub> cell as a function of voltage

그림 2는 열처리 온도에 따라 제조된 LiMnO<sub>2</sub>를 정극 활물질로 25PVDFLiClO<sub>4</sub>PC<sub>10</sub>EC<sub>10</sub> 고분자 전해질에 LiMnO<sub>2</sub>/Li cell을 구성하고 2.2V~4.3V의 전압 영역에서 0.2mV/sec의 주사속도로 측정된 순환전압 전류 측정 결과를 나타낸 것이다. 충전에 해당하는 LiMnO<sub>2</sub>의 산화 과정은 Li<sup>+</sup> 이온이 deintercalation되기 시작하여 3.3V에서 첫 번째 산화 피크, 4.1V에서 두 번째 산화 피크 및 4.3V에서 세 번째 산화 피크가 나타났다. 한편 방전에 해당하는 Li<sup>+</sup> 이온의 intercalation, 즉, LiMnO<sub>2</sub>의 환원 과정에서는 3.9V 및 4.1V에서 두 개의 작은 환원 피크와 2.7V에서 큰 환원 피크를 볼 수 있었다. 이것으로 LiMnO<sub>2</sub>의 이온의 intercalation/deintercalation은 여러 단계의 전기화학적 반응이 일어남을 알 수 있었다.

그림 3은 700°C에서 제조된 LiMnO<sub>2</sub>를 정극 활물질로 사용하여 LiMnO<sub>2</sub>/25PVDFLiClO<sub>4</sub>PC<sub>10</sub>EC<sub>10</sub>/Li을 구성하여 다양한 전압 영역별로 충방전 실험을 수행하였다. 2.2V에서 각각 3.8V, 3.9V, 4.0V 전압 영역까지의 방전 용량은 초기 방전 용량이 약 55mAh/g 정도로 사이클이 진행할수록 방전 용량이 감소하는 반면, 2.2V에서 4.3V까지의 전압 영역에서의 방전 용량은 초기 방전 용량이 75.3mAh/g이었고 사이클이 진행 할수록 방전 용량이 증가하는 경향을

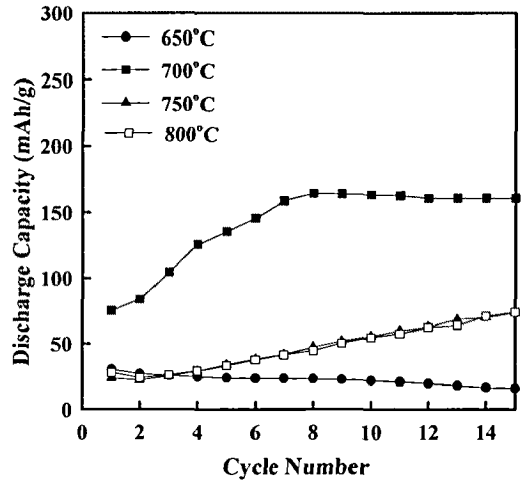


그림 4. 열처리 온도에 따른 LiMnO<sub>2</sub> 전극의 방전 용량  
 Fig 4. Discharge capacity of LiMnO<sub>2</sub> cell as a function of heat treatment temperature

나타냈다. 이러한 결과로부터 가장 높은 용량을 보인 2.2V~4.3V를 충방전 전압 영역으로 하였다.

그림 4는 열처리 온도에 따라 제조된 LiMnO<sub>2</sub>를 정극 활물질로 하여 구성한 cell의 충방전 특성을 알아보기 위하여 2.2V~4.3V의 전압 영역과 0.1mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 충방전을 행하였을 때의 방전 용량을 나타내고 있다. 700°C에서 열처리한 정극 활물질이 750°C, 800°C에서 열처리한 정극 활물질보다 높은 방전 용량을 나타내는데 이것은 700°C에서의 LiMnO<sub>2</sub>의 결정 성장이 750°C, 800°C에 비해 상대적으로 억제되어 결정내의 공간이 많이 확보되면서 intercalation/deintercalation이 용이하기 때문인 것으로 판단된다.

그림 5는 700°C에서 제조된 LiMnO<sub>2</sub>로 LiMnO<sub>2</sub>/Li cell을 25PVDFLiClO<sub>4</sub>PC<sub>10</sub>EC<sub>10</sub> 고분자 전해질과 구성한 후 1차 충방전시 임피던스 스펙트럼의 변화를 측정된 결과이다. 충전 초기 전압인 3.55V에서는 cell의 저항이 170Ω으로 다소 감소한 이후 충전 말기 전압인 4.08V에서는 30Ω으로 크게 감소하는 경향을 보였다. 초기 방전 전압인 3.26V에서는 cell 저항이 40Ω으로 충전 말기 전압보다 10정도 증가한 후 중간 방전 전압인 2.89V에서는 60Ω으로 다시 증가하였으며, 방전 말기 전압인 2.35V에서는 다시

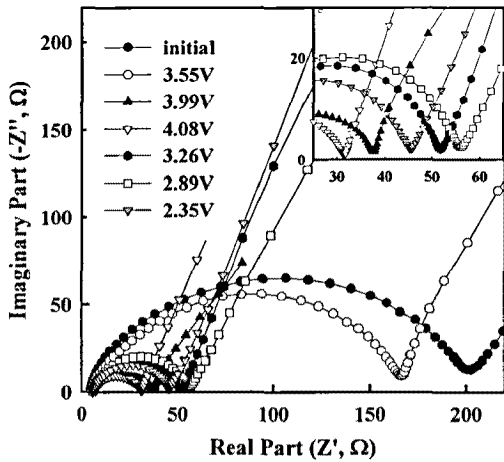


그림 5. 충전전 전압에 따른 LiMnO<sub>2</sub> 전극의 임피던스 스펙트럼

Fig 5. Impedance specter of LiMnO<sub>2</sub> cell as a function of charge-discharge voltage

감소하는 특성을 보인 것을 알 수 있었다. 이것은 LiMnO<sub>2</sub> cell에서 Li<sup>+</sup> 이온이 deintercalation시에는 저항이 감소하다가 Li<sup>+</sup> 이온이 intercalation시에는 cell의 저항이 증가함을 알 수 있었고, intercalation 되어진 방전 말기 전압에서는 다시 cell의 저항이 커짐을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 리튬 폴리머 전지용 정극 활물질로서 LiMnO<sub>2</sub>를 다양한 열처리 온도에서 제조하여 충전방전 특성, 순환전압전류특성, 임피던스특성등을 분석한 결과 아래와 같은 결과를 얻었다.

1. X-선 회절분석의 결과로부터 700°C이상의 열처리 온도에서 LiMnO<sub>2</sub>의 결정이 이루어지며 800°C를 넘어가면서는 불순물 상이 나타나지 않음을 알 수 있다.
2. 불순물이 존재하지 않는 750°C나 800°C보다 700°C에서 12시간 열처리한 LiMnO<sub>2</sub>의 방전용량이 160mAh/g-170mAh/g 정도로 가장 높았다.
2. 안정한 결정구조를 가진 LiMnO<sub>2</sub> 정극 물질보다는 불순물을 함유한 700°C의 결정구조에서 더욱

높은 용량을 보였다.

결론적으로, 700°C에서 열처리한 LiMnO<sub>2</sub>가 리튬 폴리머 전지용 정극 활물질로 사용 가능함을 알 수 있었다.

#### 참고 문헌

- [1] L. Croquennec, P. Deniard, and R. Brec, "Electrochemical Cyclability of Orthorhombic LiMnO<sub>2</sub>," J. Electrochem. Soc, Vol 144, No.10, pp. 3323~3330, 1997
- [2] G.X. Wang, P. Yao, S.Zhong, D.H. Bradhurst, S.X. Dou and H.K. Liu, "Electrochemical study on orthorhombic LiMnO<sub>2</sub> as cathode in rechargeable lithium batteries" J. Electrochem. Soc, No.29, pp. 1423~1426, 1999
- [3] L. Croquennec, P. Deniard and R. Brec, A. Lecerf, J. Mater. Chem, No.7, pp. 511, 1997
- [4] B. E. Fenton, J. M. Parker and P. V. Wright, Polymer, Vol 14 P. 589, 1973
- [5] D. Fateux, "Formation of a Passivating Film at the Li-PEO-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> interface", Solid State Ionics, Vol. 17, pp.133~138, 1985