

정극 활물질 LiMnO₂ 층. 방전과 임피던스 특성

The Impeditive Properties and Charge/Discharge of Positive Active Material LiMnO₂

위성동, 김종욱* 구할본**

Abstract

The battery industries have been developed to the implementation of lithium ion secondary cell from the cell of Ni/Cd and Ni/MH in the past to be asked of an age of high technology from low technology. Also in resent the polymeric cell to get a good high function with an age of new advanced information system is changed from the 21 century to the secondary batteries society. The properties of lithium secondary batteries have the high energy density, the long cycle time, the low self discharge area and the high active voltage. The wanted properties of secondary batteries for the motion of an apparatuses of industries of an high skill age have a small type trend of the energy density and it is become with a strong asking of the industrial society market about the storable medium of the convenience and new power energy. The electrochemical properties is researched for the cell to be synthesised and crystallized the positive active material LiMnO₂ of the secondary cell at 9250C to get a new improved data of the electric discharge for that the capacitance of the LiMnO₂ thin film that is improving and researching with the properties and a merit and demerit in the this kind of asking.

Key Word : Discharge Capacities, Impedance of LiMnO₂ thin film

1. 서론

기존의 리튬 2차 전지 정극활물질 LiCoO₂, LiNiO₂와 같이 층상형 구조의 화합물이 사용되어 왔으나 제조가 어렵고 고가이며 환경친화성 보장 등의 문제점에서

송원대학 전자 미디어과

*전북대학교 공과대학 전자정보학과

**전남대학교 공과대학 전기공학과

탈피하고자 LiMn₂O₄의 개발이 되었으나 층. 방전 진행 중에 급격한 용량감소와 짧은 사이클 수명특성이 발생되므로 이점을 개선하고자 일찍이 1956년 Johnston 이 제안하였고 세부적인 구조정보는 Hoppe가 밝혔던 높은 용량인 정극 활물질 LiMnO₂ 박막에 관한 연구가 최근 일본에서도 수열 법으로

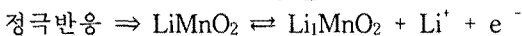
170⁰C의 낮은 온도에서 합결실험이 집중되고 있다. 본 연구인 층상구조를 가지고 있

는 3V급 LiMnO₂의 이론 용량은 4V급 LiMn₂O₄ 보다 2배의 용량을 가지는 장점을 보유하고 있음이 보고되었다. 본 저자는 LiMnO₂의 정극 활물질의 방전용량을 개선시키기 위하여 고상법으로 925℃에서 합결시켜 제조된 LiMnO₂ 시편을 액체 전해질 1M PC LiClO₄ 사용으로 얻어진 전기화학적 특성을 고찰하였다. [1~3]

II. LiMnO₂/Li⁺ 특성과 동향

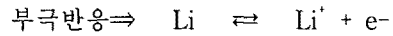
리튬금속의 장점은 산화/환원 전위가 -3.03 V로 가장 가벼운 금속이며, 리튬을 부극 활물질로 이용할 때 정극과 부극 사이에서 전위차에 의해서 가장 높은 기전력이 얻어진다. 밀도가 0.534g/Cm³으로 매우 작고, 원자량이 6.94이므로 단위전기량 당의 중량이 작고 에너지밀도가 높은 소형, 경량전지로 하는 것이 가능하다. 리튬의 단점으로는 금속리튬은 강환원제이고 물과는 강하게 반응하여 수소가스를 발생하므로 수용액으로 사용할 수 없음은 다음 화학식과 같다. $Li + H_2O \Rightarrow LiOH + 1/2H_2 \uparrow$ 고로 금속 리튬을 이용하는 전지는 LiClO₄/PC, LiAlClO₄/SOCl₂, LiPF₆ 등과 같은 리튬염과 비수계 용매를 이용하고 있다. 비수계 전해액을 이용한 리튬전지는 전해액의 전기분해 같은 부반응이 거의 발생하지 않으므로 자기방전이 작고 장기간의 보존에 잘 견디는 우수한 특성을 지니고 있다. 리튬금속이 Anion으로써 충. 방전을 하면 다음 식과 같은 리튬용액에 의한 정극 활물질 LiMnO₂ Cell이 충전반응에 의한 방전반응의 석출은 아래 전기화학적 전지반응식과 같다.

충전



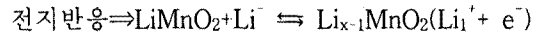
방전

용해(방전)



석출(충전)

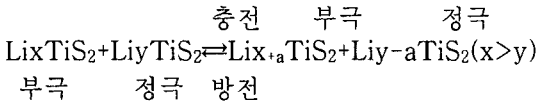
충전



방전

활성화된 리튬금속은 표면의 전해액 중에 함유한 미량의 물, 유리산 등의 불순물과 PC, 등의 용매와 반응하여 전극과 액체 전해질 사이에 피막을 형성하고, 이 피막은 리튬이온을 투과시켜 용매분자를 억제하여 리튬금속표면에서 발생하는 부 반응을 억제하는 장점도 있지만 단점으로 액체 전해질과 전극 사이의 피막에서 일어나는 반응이 충전에 의한 리튬금속의 석출반응으로도 일어나므로 성능 열화로 인한 안전성에 문제가 발생된다. 충전 과정에서 발생한 석출된 이온은 금속리튬의 표면에서 일어나는 부 반응의 억제와 활성표면에서 전해액 용매와 반응하고 일부는 피막 형성에 소비되어 SEI 막이 두터워지므로 전지내부의 저항이 높아지고 방전효율도 저하한다. 이 원인으로 충 방전 사이클에 따른 전지용량도 감소한다. 이 문제를 극복하고자 금속 충전을 하면 리튬은 침상, 수지상의 결정인 Li Dendrite가 성장되어 정극과 부극 사이에 단락에 의한 발화현상으로 가스가 분출하고 자기방전이 크고 전지로서 기능이 상실된다. 이 문제를 해결하기 위해서 리튬수지상의 생성을 억제하는 새로운 전해액계와 리튬 합금 부극 등이 연구되고 있다. 그 일환으로 금속 리튬과 조합하여 충. 방전이 가능한 정극에 관한 연구가 1970년 중반에 성능이 우수한 전이금속할로겐화합물을 대상으로 진행되었다. 그 결과 층상구조를 가진 전이금속화합물인 TiS₂는 방전시 층간에 리튬이온을 흡장하고, 충전시 투입된 리튬이온을 방출한다. 층상구조로서 리튬이온의 흡장. 방출 현상을 이용한 전극은 리튬금속전극과 같은 전극자체의 구조변화를 동반하지 않기 때문에 사이클 열화가 억제되어 우수한 특성을 나타낸 것으로 알려졌다. 고로 이 TiS₂를 정극으로 리튬 알루미늄 합금을 부극으로 한 전지가

1978년에 제안되었지만 부극에 기인된 용량 열화와 안정성 때문에 실용화에 이르지 못하고, 1978년 정. 부극에 리튬이온을 흡장. 방출할 수 있는 활물질을 이용한 전지로 성능이 우수한 TiS_2 를 양쪽전극에 이용하고, 양극과 음극에 리튬 농도차를 이용하는 Concentration Cell이 Armond 제안으로 아래 화학식과 같이 연구되었다.



이와 같은 충. 방전 과정에서 리튬이온은 전극 활물질 간에 흡장. 방출을 연속하는 안정된 충방전 사이클로 진행되는 Rocking Chair 형이다. TiS_2 를 정. 부극 활물질로 이용하는 전지의 기전력은 0~2V로 종래의 리튬전지와 비교할 때 기전력 차이가 큰 것으로 알려졌다. 1980년에 와서는 TiS_2 와 같은 종류의 층상화합물을 형성하는 $LiCoO_2$ 가 정극 활물질로 우수한 특성을 가진 것으로 발견되었다. 현재 사용되고 있는 리튬이온 2차 전지의 활물질 $LiCoO_2$ 는 가역적으로 리튬이온의 흡장. 방출이 가능하고 리튬과 조합하면 4V 이상의 정극활물질이 개발될 수 있는 물질로 되었다. 하지만 실질적으로는 탄소 부극이 사용하고 있다. 최근의 동향을 보면 정극 박막으로는 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ 들을 개선하는 입장에서 $LiMn_2O_4$, $LiMnO_2$, $LiFeO_2$ 등의 개발 및 개선에 박차를 가하고 있으며 LIB에서 LPB로 발전되고 있다.[3~5]

III. 정극 활물질 박막제조

3-1. 정극 활물질의 제조 및 합결화

층상 및 사방정계 구조를 갖는 $LiMnO_2$ 의 제조는 $LiOH \cdot H_2O$ 와 전구체 Mn_2O_3 을 1.1 : 1로 혼합하여 1차 450°C 2차 925°C로 열처리하여 합결이 되는 과정을 Fig. 1의 흐름도로 제시하였다.[5~7]

3-2. 정극 박막제조 및 참조극

정극제조는 활물질 $LiMnO_2$ 75wt%, 도전 SP-270 15wt%, 결합제 PVDF 5wt%들을 측량 및 첨가하여 NMP 용매에 녹여서 균일하게 혼합하여 정극 활물질 $LiMnO_2$ 박막을 Fig. 2와 같이 제조하였다. 정극과 부극 사이에 투입/탈리의 가역반응이 Armond의 Rocking chair battery 이론에 기인할 때 Half cell로 사용된 리튬 포일이 문제점들이 있음이 1955년 Herold에 의해서 밝혀졌지만, $LiMnO_2$ 활물질의 전기화학적 반응실험을 위한 참조극으로 사용하였다.

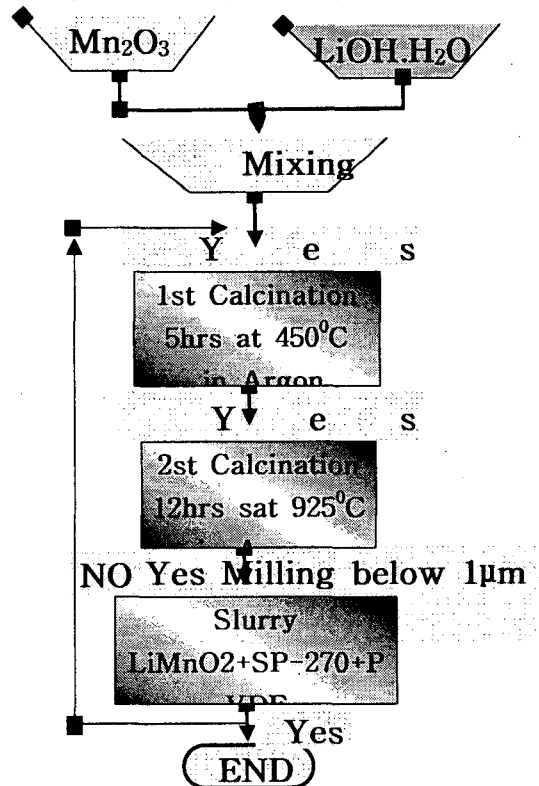


그림 1. $LiMnO_2$ 의 합결 흐름도.
Fig. 1. Flow chart of synthesis and crystallization of $LiMnO_2$.

IV. 실험방법

4-1 LiMnO₂의 순환전류전압

제조되어진 실험박막 LiMnO₂는 드라이박스 안의 알곤 분위기 속에서 충. 방전 및 순환전류전압 Cell을 만들고 전압범위는

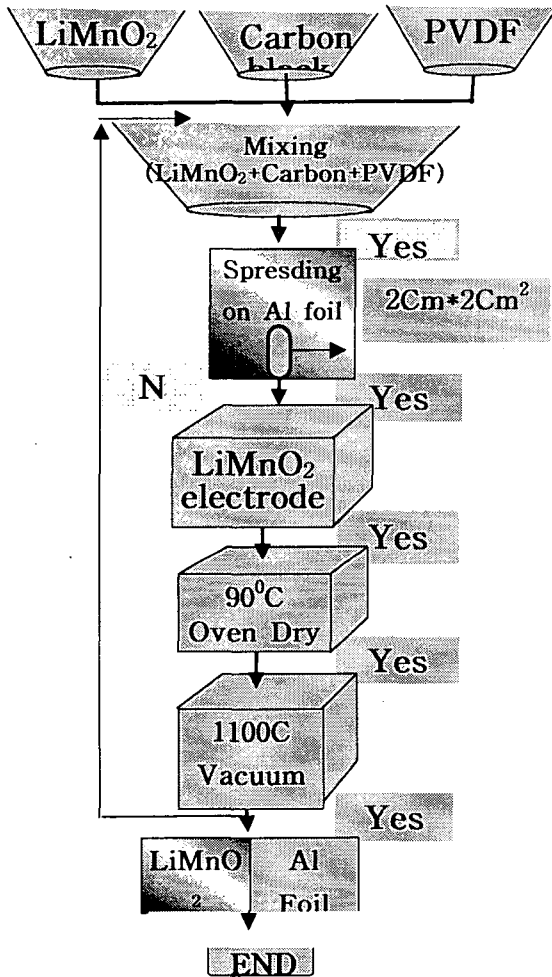


그림. 2 LiMnO₂ 정극 제조 흐름도.
Fig. 2. Flow chart of positive electrode preparation of LiMnO₂.

2.2V~4.3V, 전류밀도 0.4mA/Cm², 주사속도 0.2mV/sec OCV는 정극 박막과 참조부극을 연결한 후 약 30분 뒤에 체크한 값 약 3.100V 이상으로 실험이 진행되도록 충. 방전 조건파일과 순환전류전압 조건파일의

파라미터를 설정하였다. 충. 방전과 순환전류전압특성을 얻기 위해 가해진 전압의 극성은 서로가 반대가 되도록 전압을 인가하였다.

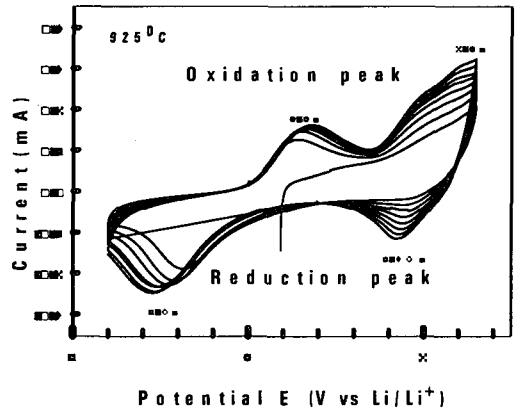


그림 3. LiMnO₂ cell의 순환전류전압특성.
Fig. 3. Cyclic voltammogram of LiMnO₂ cell (Ar flow at 100cc/min).

4-2. LiMnO₂의 X-선 회절분석

Fig. 4는 450°C에서 5시간, 925°C에서 12시간을 1°C/min으로 열처리하여 제조된 LiMnO₂ 정극 활물질의 박막으로 초기각 10° 정지가 90° 샘플 간격 0.05, 주사속도 5.0/m, 주사 축 2θ로 측정하였다.

4-3. 정극 활물질의 충. 방전 특성

Fig. 5의 925°C 합결로 제조된 정극 활물질 LiMnO₂ Cell의 충. 방전은 OCV전압이 3.100V이상에서 전압범위는 2.2V~4.3V로 하였다.

4-4. 임피던스 및 방전용량측정

제조되어진 LiMnO₂ 박막으로 드라이박스 내에서 측정 Cell을 만들고 0, 24, 48, 72시간 간격으로 임피던스측정 장치 IM6의 운영 프로그램에 주파수와 진폭의 파라미터를 설정하고 임피던스를 측정하였다.

임피던스 측정이 끝나면, Automatic cycles controller WBCS3000 장치에 충. 방전 조건 파라미터 값을 설정하고 방전용량을 측정하였다. XRD와 SEM으로 정극 활물질 LiMnO₂ 박막의 표면처리 및 박막 구성 입자의 크기와 두께를 고찰하였다.

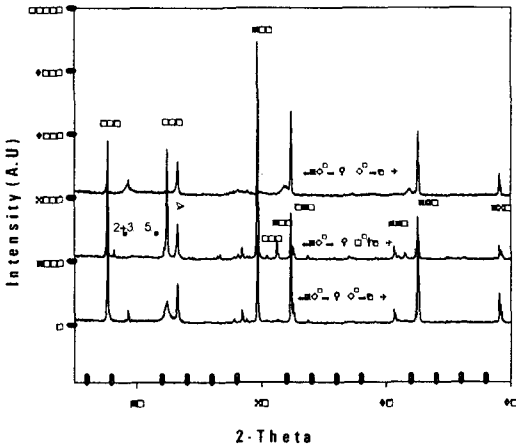


그림 4. 925°C에서 LiMnO₂의 X-Ray 열처리패턴. (Ar flow 100cc/min).

Fig. 4. X-ray heating patterns of at 925°C.(Ar flow 100cc/min).

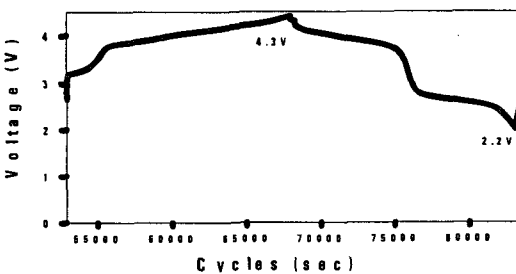


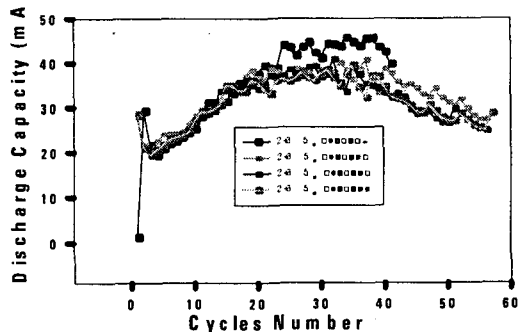
그림 5. 충. 방전전압.

Fig. 5. Voltage of charge & discharge.

IV. 결 과

Fig. 3은 1M PC LiClO₄를 Li⁺ 이온이 투

입/탈리될 때 액체 전해질로 이용하여 전기 화학적 반응을 전지 에너지로 이용하는 순환전류전압특성을 나타내었다. 충전할 때에 활물질 LiMnO₂의 산화피크는 Li⁺ 이온이 탈리되기 시작되어 3.3V, 4.3V에서 발생하였으며, 역으로 Li⁺ 이온의 환원피크는 2.5V 및 3.85V에서 나타났다. Fig. 5와 같이 충. 방전전압은 4.3V ~ 2.2V임을 보였다. X-선 회절 분석결과는 JCPDS card의 표준 X-선 회절피크의 위치와 비교할 때 거의 일치하였다. 925°C 1°C/min으로 열처리된 LiMnO₂ 샘플의 박막중에서도 24°C, 38°C, 61°C 부근에서는 피크의 크기, 또는 피크가 없거나 어떤 피크가 나타나는 차이가 발견되었다. 방전용량 실험결과의 초기 방전용량은 약 10 사이클에서 시작하여 30 사이클에서 피크용량을 보였다.



LiMnO₂ Thin Film
First Calcination : 450°C Second Calcination : 925°C

그림 6. 방전용량.

Fig. 6. Discharged capacities.

그림 6에서는 40 사이클이 넘어서 전반적으로 감소하였다. 임피던스 값이 감소할수록 방전용량은 증가하는 조짐을 보였다. 그리고 각 Cell마다 용량이 감소하는 사이클은 다소간 차이가 있었다. 그림. 7의 임피던스 측정은 단독Cell과 다독Cell로 나눠

서 측정된 결과 다독Cell에서 0~72시간 사이의 측정에서 시간이 지연됨에 따라서 일반적으로 증가하는 것이 아니라 불규칙적이었다. 단독Cell에서는 0~72시간 사이에 큰 변화는 없었다. 여기서 발생하는 임피던스는 전해질과 금속리튬 사이에 형성되는 SEI에 기인된 것으로 고려된다.

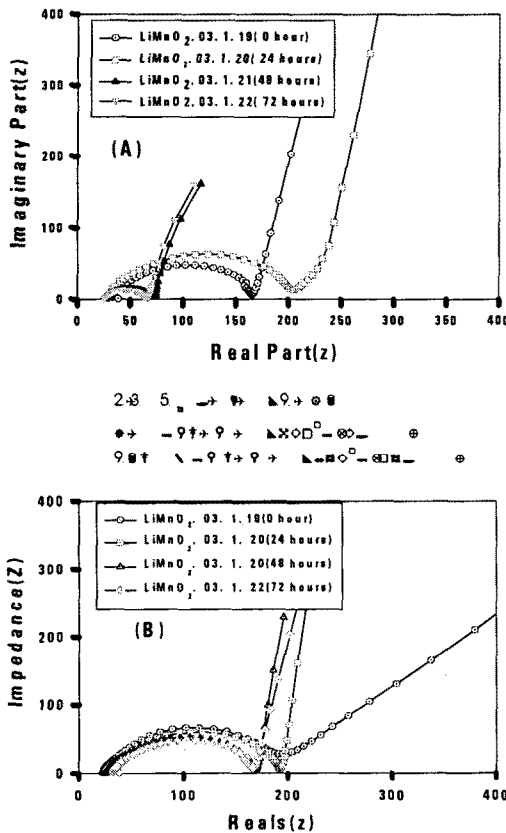


그림 7. 단독과 다독Cells의 Impedances.
Fig. 7. Impedances of single cell(A) and four cells(B).

V. 결론

임피던스 값에 따라서 방전용량이 결정되어지는 조짐을 보여주었다. 충전과정에서 발생한 석출된 이온은 금속리튬의 표면에서

일어나는 부 반응의 억제와 활성표면에서 전해액 용매와 반응하고 일부는 피막형성에 소비되어 SEI 막이 두터워지므로 전지내부의 임피던스가 높아지고 방전효율도 저하시킨 것으로 사료된다. 순환전류전압특성은 충전할 때에 활물질 LiMnO₂의 산화피크가 3.3V, 4.3V에서 발생하였으며, 환원피크는 2.5V, 3.85V에서 나타났으며 이 피크로 방전용량을 예측할 수 있다.

참고문헌

- [1] Sung-Dong Wee, Jong-Uk Kim, Hal-Bon Gu, "Electrochemical Properties and Estimation on Active Material LiMnO₂ Synthesis for Secondary", Transactions on Electrocal and Electronic Materiald, Vol.4, No.2 April 2003. pp35-39.
- [2] 정인성, "금속양이온 치환에 따른LiMn2O4 정극 활물질의 전기화학적특성에 관한 연구", 박사학위논문, 2001.8.
- [3] 조영재, 김종욱, 구할분, "리튬포리머 전지용 LiMnO₂의 합성조건에 따른 충방전 특성", 한국전기전자재료학회 추계대회 논문집, Vol. 14, No. 1, pp.541-544 2001.
- [4] Seung-Taek Myung, Shinichi Komaba, Naoaki, "Orthorhombic LiMnO₂ as High Capacity Catgode for Lithium Ion Battery byHydrother mal Route at 1700C", Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Iwate University, October 20. 2000. CL-000-957.
- [5] Seung-Taek Myung, Shinichi Komaba, NaoakiKumagai, "HYDROTHERMAL STNTHESIS OF ORTHORHOMBIC LiMnO₂ AND ITS ELETROCHEMICAL PROPERTIES", Department of Chemical

Engineering, Faculty of Engineering, Iwate University, A-PO-39.

- [6] Seung-Taek Myung, Shinichi Komaba, Naoaki Kumagai, "Synthesis of Orthorhombic LiMnO_2 as a High Capacity Cathode for Li-Ion battery by Emulsion Drying Method ", Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Iwate University, March. 30. 2001 ; CL-010291.
- [7] Seung-Taek Myung, Shinichi Komaba, Naoaki Kumagai, "Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Behavior of Orthorhombic LiMnO_2 ", Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Iwate University.