

리튬 이온 이차전지용 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ 정극활물질의 전기 화학적 특성

김은미, 전연수, 백형렬, 구활본, 손영모*
전남대학교 전기공학과, 대구공업대학 보석귀금속디자인과*

Electrochemical properties of $\text{LiMn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_2$ cathode materials for lithium ion battery

En-Mei Jin, Yeon-Su Jeon, Hyoung-Ryoul Beak, Hal-Bon Gu, Myung-Mo Son*
Dept. of Electrical, Chonnam National Univ, Daegu Technical College*

Abstract : $o\text{-LiMnO}_2$ is known to have poor cycle performance causing the irreversible phase transformation on cycling. In this paper, the effect of chemical substitution on improving cycle performance of $o\text{-LiMnO}_2$ was studied at the compositions of $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.4$). XRD is showed that structure of $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ transformed from orthorhombic to spinel according to the increase of substitute degree. For lithium ion battery applications, $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2/\text{Li}$ cell were characterized electrochemically by charge/discharge cycling.

Key Words : $o\text{-LiMnO}_2$, $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$, Spinel, transformed.

1. 서 론

현재 리튬 이온 이차전지는 주로 소형 전자기기의 전원으로 사용되고 있다[1-2]. 리튬 이온 2차전지의 정극 물질로서 LiCoO_2 , LiNiO_2 와 같은 층상 형 구조의 혼합물이 사용되어 왔으나 가격이 저렴하고 합성이 쉬우며 높은 용량을 가진 스피넬 구조인 LiMn_2O_4 가 연구되어 왔다. LiMn_2O_4 는 충·방전이 진행되는 동안 급격한 용량감소가 나타나기 때문에 높은 이온 용량을 가진 LiMnO_2 에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 그러나 사이클이 진행됨에 따라 사방정계에서 스피넬 구조로의 전이로 충·방전특성이 우수하지 못하다[2-5]. 본 연구에서는 이온 용량이 높고 사방정계 구조인 LiMnO_2 를 제조하여, Cr을 첨가함으로써 LiMnO_2 의 충·방전이 진행에 따라 스피넬 구조로 전이하는 문제점을 해결하고자 하였다.

2. 실험

본 연구에서 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.4$) 활물질을 제조하기 위하여 출발물질로는 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Co, 99.995%), MnO_2 (Aldrich Co, 97%), Cr_2CO_3 (Aldrich Co, 99.995%)을 사용하였다. 일정한 양의 출발물질을 유발에서 1시간동안 분쇄하여 Pellet 형태로 만들었다. Pellet 형태로 된 물질을 850°C 아르곤가스 분위기에서 12시간 열처리를 진행하였다. 열처리하여 얻은 물질을 NMP를 이용하여 습식 ball milling을 한 후 90°C 에서 24시간 일반건조를 하였다.

전극 제조에 사용된 정극 물질 분말의 결정구조, 불순물 함유정도를 파악하기 위하여 Righku사의 Dmax/1200 X-선 회절 분석기를 사용하였다. 이 때 주사범위($=2\theta$)는 $10^\circ\sim 80^\circ$ 였고, 주사속도는 $5^\circ/\text{min}$ 이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화시킨 $\text{CuK}\alpha$ 선이었다.

전극 제조는 정극 활물질 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ 에 Super-P black, PVDF(polyvinylidene fluoride)를 첨가하여 80wt%:10wt%:10wt%의 조성비로 슬러리를 제조하였다. 제조한 슬러리를 Al foil의

단면에 균일하게 도포한 다음 1시간 동안 90°C 로 일반 건조하였다. 건조된 정극을 회전 압착기로 압착하여 $2 \times 2\text{cm}^2$ 의 전극 면적으로 slitting하고 110°C 에서 24시간 동안 진공건조를 하였다. $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ 의 faradic 반응에 의한 산화·환원 반응의 가역성을 알아보기 위해 glove box 내에서 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2/\text{Li}$ cell을 조립하였으며, 전해액은 $\text{LiPF}_6/\text{EC-DEC}$ (1:1)을 사용하였다. 전압범위는 $4.3\text{V}\sim 2.7\text{V}$ 로, 전류밀도는 $0.25\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 충·방전을 진행하였다. cell의 부극 물질로는 금속 Li를 사용하였다. 또한 LiMnO_2 전극의 충·방전 시 cell 내부의 계면의 특성과 cell 저항을 측정하기 위하여 교류 임피던스를 측정하였다. 측정에 Zahner Electric의 IM6 Impedance measurement system 장비를 사용하였고, 진폭은 10mVrms 로 하고, 주파수는 $2\text{MHz}\sim 10\text{mHz}$ 로 변화시키면서 측정하였다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 850°C 에서 열처리하여 제조된 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.4$)정극 활물질의 결정구조를 분석하기 위하여 측정된 X-선 회절 분석 결과를 나타내고 있다. 제조된 정극 활물질 LiMnO_2 는 orthorhombic 구조로 확인되었다. $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.4$)정극 활물질은 Cr 첨가량이 많아질수록 스피넬 구조가 형성되었음을 알 수 있는데 33° 부근에서 Mn_2O_3 에 해당하는 피크(●표시)가 나타났음을 알 수 있는데 이러한 피크는 출발물질들이 완전한 반응을 하지 않았음을 의미하는 것이다.

그림 2는 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2/\text{Li}$ cell의 충·방전 시 방전용량을 나타낸 것이다. $x=0.1$ 인 경우, $x=0$ 보다 높은 방전용량 값을 나타내었으며, $x=0.2$ 와 0.4 일 때는 40사이클 이후 방전용량이 $x=0$ 일 때보다 다소 낮은 방전용량 값을 나타내었다. 그러나 $x=0$ 일 때보다 상당히 안정된 사이클 특성을 나타내었다.

그림 3은 850°C 에서 열처리 하여 제조된 정극 활물질

LiCr_{0.4}Mn_{0.6}O₂/Li cell의 상온에서 충·방전 시 측정된 임피던스 스펙트럼이다. 정극들의 저항은 사이클 진행초기에 약 240Ω 이었고, 첫 사이클 방전 후에는 약 20Ω를 나타냈으며 30번째 사이클 후에는 30Ω~35Ω 정도로 안정화되었다. 일반적으로, 각 임피던스에는 정극 내부의 리튬 이온 확산 속도에 의한 warburg 임피던스를 나타내는 45° 정도 기울어진 직선부분이 보여 지고 있으며, 기울어진 정도의 변화는 cell 내부에서 리튬이온 확산속도를 의미하고 있다.

4. 결론

본 연구에서는 충·방전의 전기화학적 특성을 향상시키

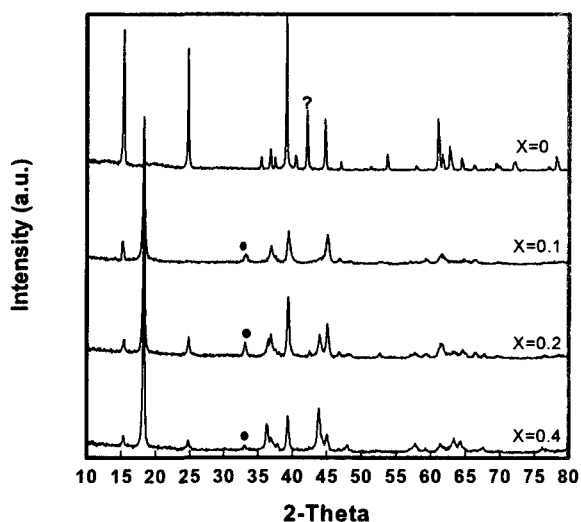


Fig.1. XRD patterns of LiCr_xMn_{1-x}O₂ materials.

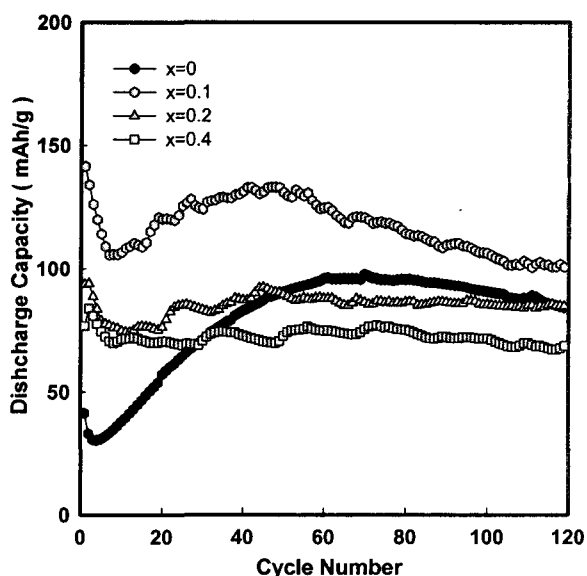


Fig.2. Discharge capacity of LiCr_xMn_{1-x}O₂/Li cells.

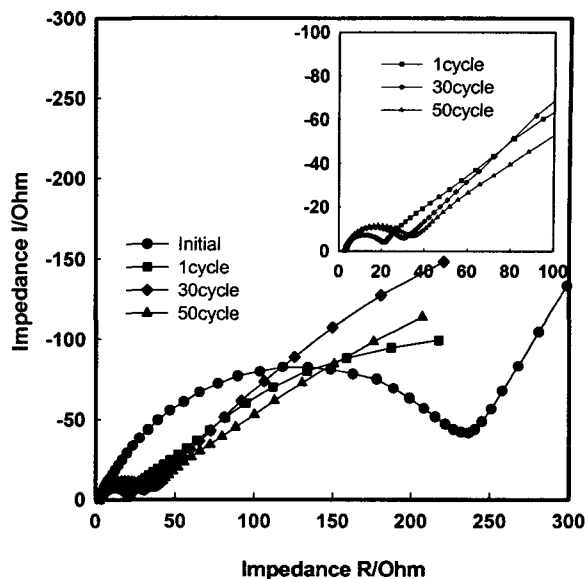


Fig 3. AC Impedance spectra of LiCr_{0.4}Mn_{0.6}O₂/Li cell.

기 위해서 Cr을 첨가하였으며, X-선 회절 분석의 결과 LiCr_xMn_{1-x}O₂ 정극 활물질은 X 값이 증가함에 따라 스피넬 결정구조로 전이되었고, LiCr_{0.1}Mn_{0.9}O₂/Li cell은 충·방전 시, 용량곡선은 LiMnO₂와 유사한 형태를 이루고 있지만 더 좋은 방전용량특성을 나타내었으며 LiCr_{0.4}Mn_{0.6}O₂ 일 때는 비교적 낮은 방전용량을 나타내지만 LiCr_{0.1}Mn_{0.9}O₂ LiCr_{0.2}Mn_{0.8}O₂보다 안정화된 용량특성을 나타내었다. 결정 구조가 Cr을 첨가량이 많아질수록 orthorhombic 구조에서 스피넬 구조로 형성되었고, 방전용량은 점점 안정화된 특성을 나타내었다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 전남대학교 고품질 전기전자 부품 및 시스템 연구센터의 연구비 지원에 의해 연구 되었습니다.

참고 문헌

- [1]. 조영재, 김종욱, 구할본, "리튬이온 전지용 LiMnO₂의 milling에 따른 충방전 특성", 한국전지학회 2001년도 학술 발표회 초록집, Vol.1, No.1, 2001.
- [2]. S.Megahed and B.Scrosati, J.Power Sources, 51, 76, 1994.
- [3]. C. Sigala, D. Guyomard, A. Vebaere, Y. Piffard, and M. Tournous, Solid STATE IONICS, 81,167,1995.
- [4]. M. H. Rossouw, D. C. Liles, and M. M. Thackery, J. Solid State Chem., 104, 464, 1993.
- [5]. S. Bach, M. Henry, N. Baffier, and J. Livage, J. Solid State Chem., 88, 325 1990.