

카본을 부극으로 사용하는 LiMnO₂ 전지의 전기화학적 특성

김은미^{1,a}, 임승규¹, 김남인², 구할본¹
¹전남대학교 전기공학과, ²(주)로케트전기

Charge/Discharge Characteristics of LiMnO₂ Battery using Carbon as Anode Materials

En Mei Jin^{1,a}, Seung-Gyu Lim¹, Nam-In Kim², and Hal-Bon Gu¹

Abstract : Orthorhombic LiMnO₂(o-LiMnO₂) has attracted public attentions as a cathode materials of Lithium ion battery because it has low cost and high theoretical discharge capacity of 285mAh g⁻¹.

In our study, o-LiMnO₂ is synthesized by quenching method. To verify their phase structure, X-ray diffraction is accomplished. Test cells are assembled to check electrochemical characteristics using acquired o-LiMnO₂ cathode and carbon anode. Charge/Discharge cycling was carried out for 50cycles. And impedance was measured at 1, 2, 5, 10, 30, 50cycle. During cycle test, the max discharge capacity was recorded 139mAh g⁻¹ at 10cycle.

Key Words : Lithium ion batteries, Orthorhombic LiMnO₂, Carbon anode, C/LiMnO₂ cell

1. 서 론

리튬이온전지는 휴대폰, 노트북, 카메라 등 휴대용 전자 기기를 위한 전원으로 넓게 사용되고 있으며 LiCoO₂를 양극활물질로 채용한 리튬이온전지 기술개발에 많은 투자가 진행되고 있다[1]. 그러나, 전기자동차와 수소전기자동차와 같이 새롭게 대두되는 많은 응용분야에서 저가의 양극물질을 필요로 하고 있다[2]. 리튬 망간 산화물은 저비용과 무독성 덕분에 리튬이차전지의 양극물질로써 각광을 받고 있다[3]. o-LiMnO₂가 고성능 리튬이차전지의 유력한 양극물질로써 제품들은 한 비용과 무독성 때문에 리튬망간산화물은 충전식 리튬이온전지의 양극활물질로 추천되고 있으며 낮은 비용, 285mAh g⁻¹의 높은 이론용량, 리튬음극 대비 고전위 전기화학적 반응, 친환경물질이라는 점 때문에 LiCoO₂에 대한 대체물질로써 제안되고 있다[4, 5].

2. 실험

본 연구에서는 리튬이차전지의 부극물질로 카본을, 양극활물질로 o-LiMnO₂를 채용하여 그 전기화학적 특성을 고찰하는데 주력하였다.

Lithium hydroxide monohydrate(LiOH·H₂O, 99.995%, Aldrich)와 manganese (II,III) oxide (Mn₂O₃, 97%, Aldrich)를 출발물질로 하여 급냉법으로 o-LiMnO₂를 합성하였다. 전구체를 혼합하여 Pellet 형태로 만든 후 아르곤 분위기의 대기압 하에서 분당 10℃의 속도로 승온하여 1050℃에서 열처리한다. 열처리 후 얻어진 물질은 액체 질소로 냉각된다. 냉각된 물질이 30rpm의 속도로 10시간동안 불밀링된 후 최종물질인 LiMnO₂가 얻어졌다. LiMnO₂ 분말의 결정 구조를 X-ray diffraction (XRD, Dmax/1200, Rigaku)를 이용하여 확인하였다. o-LiMnO₂, Acethylene black 그리고 Polyvinylidene fluoride(PVDF) 바인더를 80:15:5의 질량비로 혼합하여 슬러리 상 전극물질을 제조하였다. 1시간 동안 불밀링하여 분쇄 혼합된 슬러리를 Al-foil 위에 코팅한 후 90℃에서 1시간 동안 건조시킨다. 건조한 전극을 롤러로 압착한 후, 전극 구성을 위해 4.69cm²(W1.4× L3.35cm)의

면적으로 재단하였다. 셀 조립 전에 전극은 80℃ 진공하에서 12시간 동안 건조되었다. 음극으로 카본전극, 동일한 부피비로 혼합된 Ethylene carbonate(EC)와 Ethyle-methyl carbonate(EMC) 용매에 1M의 LiPF₆를 용해하여 제조한 전해액, 그리고 다공성 Polypropylene 세퍼레이터를 채용하여 전기화학적 특성 조사를 위한 셀을 조립하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 본 연구에서 사용되었던 LiMnO₂에 대한 XRD 분석 결과이다. XRD는 2θ=10°~70°범위에서 분당 5°의 속도로 수행되었다. 얻어진 XRD피크는 정상적인 o-LiMnO₂로 합성되었음을 보여준다.

그림 2는 Carbon/o-LiMnO₂ 셀의 사이클 용량 특성을 나타낸다. 초기 방전용량 86mAh g⁻¹에서 시작하여, 10사이클 후 최대방전용량 139mAh g⁻¹을 기록하였으며 이후 점차적으로 사이클 용량이 감소하여 50사이클에서 102mAh g⁻¹을 나타내었다.

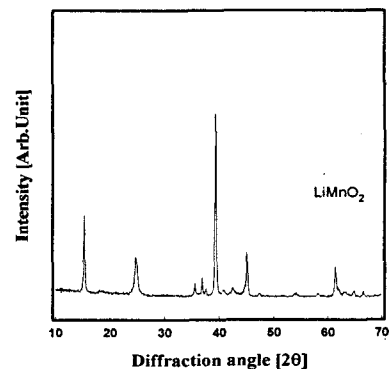


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of o-LiMnO₂.

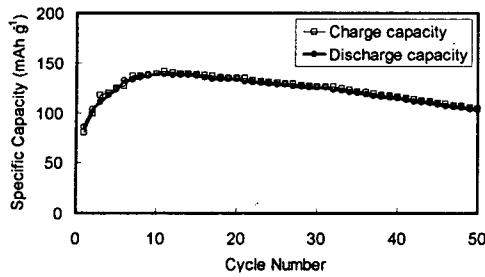


Fig. 2. Specific capacity variation of C/LiMnO₂ cell according to cycle number. (Potential range for charge/discharge : 2.0~4.3V, charge/discharge current : 0.1mA/cm²)

그림 3은 각 사이클에서 충방전 전압 거동을 나타낸다. 사이클 초기 용량의 대부분은 2.5~3V 평탄전위영역에서 나타났지만 사이클이 진행되면서 4V 평탄전위영역이 넓어진 반면, 2.5~3V 평탄영역이 좁아지면서 전체적인 사이클 용량이 감소함을 알 수 있다.

그림 4는 각 사이클에서의 임피던스 변화 추이를 도시한 그래프이다. 전하이동저항이 사이클 초기에 감소하다가 다시 증가하는 경향을 보이고 있다.

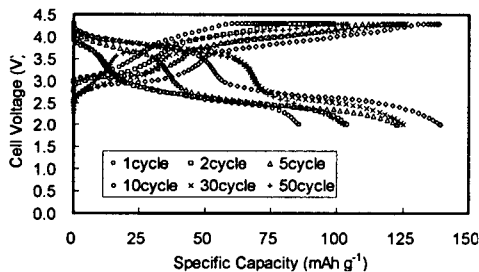


Fig. 3. Discharge pattern of C/LiMnO₂ cell according to cycle number.

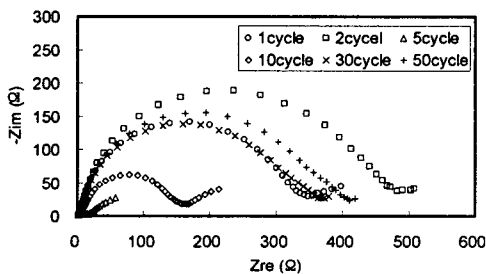


Fig. 4. Impedance spectra of C/LiMnO₂ cell according to cycle number. (Frequency range : 1MHz~10mHz, Amplitude : 10mV)

4. 결론

o-LiMnO₂를 정극물질로, Carbon을 부극물질로 사용하여 리튬이온전지를 구성하였다. 구성된 셀의 사이클 특성, 임피던스 변화 등의 전기화학적 특성을 확인하였다. 이 결과로부터 본 실험을 통해 합성된 o-LiMnO₂ 정극물질이 사이클 수행 중에 구조적인 변화를 일으켜 전압거동이 달라

지고, 또한 어떤 저항요소의 증가로 방전용량이 감소하고 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 특성 변화에 대해 구체적인 증거를 찾기 위한 시도가 현재 진행 중이다.

참고 문헌

- [1] M. Morcrette, C. Wurm, C. Masquelier, "Solid State Sciences", Vol. 4, p. 239-246, 2002.
- [2] S.T. Myung, S. Komaba, K. Kurihara, N. Kumagai, "Solid State Ionics", Vol. 177, p. 733-739, 2006.
- [3] M.Wu, Q. Zhang, H. Lu, A. Chen, "Solid State Ionics", Vol. 169, p. 47-50, 2004.
- [4] C. Lu, H. Wang, J., "European Ceramic Society", Vol. 24, p. 717-723, 2004.
- [5] K. Kim, S. Lee, H. Moon, H. Kim, B. Cho, W. Cho, J. Choi, J. Park, J., "Power Sources", Vol. 129, p. 319-323, 2004