

리튬 이온 폴리머 전지용 고용량 LiMnO_2 -organic Composite 정극의 전기화학적 특성

Electrochemical Properties of LiMnO_2 -organic Composite Cathodes with High Capacity for Lithium Ion Polymer Battery

김종욱*, 조영재**, 구할본**
(Jong-Uk Kim, Young-Jae Jo, and Hal-Bon Gu)

Abstract

The purpose of this study is to research and develop LiMnO_2 -organic and $\text{Li}_{0.3}\text{MnO}_2$ -organic composite with high energy density for Lithium ion polymer battery. This paper describes cyclic voltammetry, impedance spectroscopy, electrochemical properties of LiMnO_2 -organic and $\text{Li}_{0.3}\text{MnO}_2$ -organic composite with polymer electrolyte as a function of a mixed ratio. The first discharge capacity of LiMnO_2 -PAN with 3 wt.% PAN was 83mAh/g, while that of $\text{Li}_{0.3}\text{MnO}_2$ -PPy composite was 136 mAh/g. The Ah efficiency was above 98% after the 2nd cycle. The LiMnO_2 -PAN with DMcT 2 wt.% and $\text{Li}_{0.3}\text{MnO}_2$ -PPy composites cathode with 5 wt.% PPy in PVDF-PC-EC- LiClO_4 electrolyte showed good capacity with cycling. The discharge capacity of LiMnO_2 -PAN with 2 wt.% DMcT was 80 and 130 mAh/g at 1st and 12th cycle, respectively. The capacity of LiMnO_2 -PAN composite with 2 wt.% DMcT was higher than that of LiMnO_2 -PAN composite.

Key Words : LiMnO_2 , Polyaniline, Composite, Lithium battery

1. 서론

최근들어 비디오 캠코더, 셀룰러폰 등의 휴대용 전자기기의 소형화, 경량화 및 고성능화 추세에 따라 이들 전자기기의 전원으로 사용되는 2차 전지도, 에너지 밀도가 높은 고성능 2차 전지가 유연성을 가진 박막형으로 요구되고 있으며, 또 환경오염 문제가 없는 무공해 전지 개발의 필요성과 중요성이 대두되고 있다. 특히 유연성을 가진 고체전지는 차세대 첨단제품인 note-book 컴퓨터, PCS 및

smart card용 memory back-up용 전지로 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 고분자 전해질을 사용한 리튬 이온 폴리머 전지(lithium ion polymer battery)는 박막형으로서 적층에 의한 고전압, 대용량의 전지개발이 용이하여 향후 전력저장용 전원 및 전기 자동차용 전원으로 개발이 가능하다[1,2].

고분자 전해질에 사용되는 이온 전도성 고분자는 1973년 B. E. Fenton[3]이 처음으로 발견하였으며, 1975년 영국의 P. V. Wright[4]가 poly(ethylene oxide) 고분자의 알카리 금속염 복합체가 고분자의 자체 운동에 의해 리튬이온의 이동이 가능해서 상온에서, 이온 전도도가 10^{-7} S/cm를 나타낸다는 것을 발표한 이후, 고체 상태 Li 전지와 전기 화학적 장치에의 응용에 관해서 제한한 이후에 무용매 고분자 전해질(solvent free polymer

* : 전북대학교 전자정보사업단

** : 전남대학교 전기공학과

(광주광역시 북구 용봉동 300,

Fax: 062-530-0077

E-mail: hbg@chonnam.chonnam.ac.kr

2001년 12월 28일 접수, 2002년 1월 10일 심사완료

electrolyte)은 고에너지 밀도의 고체전지 뿐만 아니라, 이온센서, 태양전지, 전기변색장치 및 전기화학적 장치 등의 응용연구가 진행되고 있다[5-9]. 리튬 이온 폴리머 전지용 정극 활물질로서 LiCoO_2 , LiNiO_2 와 같은 층상형 구조의 혼합물이 사용되어 왔으며 최근에는 제조 원가가 낮은 LiMn_2O_4 와 LiMnO_2 에 대한 연구가 활발히 진행중에 있다[10-12].

본 연구에서는 poly(vinylidene fluoride)[PVDF] 공중합체에 LiClO_4 및 가스제로 propylene carbonate(PC)와 ethylene carbonate(EC) 등을 혼합하여 고분자 전해질을 제조하고, 전이금속 산화물인 $\text{Li}_{0.3}\text{MnO}_2$ 및 LiMnO_2 를 제조하고 전자 전도성 고분자인 polypyrrole(PPy)와 polyaniline(PAn)을 화학중합하여 $\text{Li}_{0.3}\text{MnO}_2$ -PPy와 LiMnO_2 -PAn 및 LiMnO_2 -PAn-DMcT 등을 혼합한 $\text{Li}_{0.3}\text{MnO}_2$ -organic과 LiMnO_2 -organic composite 정극을 이용한, 리튬 이온 폴리머전지 cell의 임피던스 특성, 전기화학적 특성 및 충방전 특성 등의 연구를 수행하였다.

2. 실험

정극 활물질로 MnO_2 계인 $\text{Li}_{0.3}\text{MnO}_2$ 와 LiMnO_2 를 고상 반응법에 의하여 제조하였다. $\text{Li}_{0.3}\text{MnO}_2$ 는 MnO_2 (EMD, Aldrich)를 LiNO_3 (Aldrich) 수용액에서서 첨가하여 12h동안 ballmilling 후, 60°C 로 stirring하여 검정색의 분말을 얻었다. 이 분말을 360°C 에서 10h동안 열처리하여 정극을 제조하였다. 또한, LiMnO_2 는 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 Mn_2O_3 를 출발 물질로 하여 450°C 에서 5시간동안 1차 열처리하였고, 2차 열처리는 700°C 에서 12시간동안 열처리하여 정극을 제조하였다. 열처리는 아르곤 분위기에서 수행하였으며, 시료는 냉각 후 유발로 미세하게 분쇄하였다. 제조된 정극 활물질은 Rigaku사의 X-선 회절 분석기를 사용하여 결정 구조를 분석하였다.

PPy를 diethyether 용액에 2.5M FeCl_3 를 혼합하고 아르곤 분위기하에서 pyrrole을 첨가하여 1시간 동안 반응시켜 화학중합 하였다. 이때 중합온도는 25°C 이었으며 산화제와 단량체의 비는 4:1로 조절하였다. PAn은 아세톤과 에탄올을 사용하여 수회에 걸쳐 세척과 filtering을 반복하여 불순물을 제거한 후 진공 건조하였다. 진공 건조 후 1M HCl 수용액에 12h 동안 반응을 시켜 산처리를 하였고,

다시 60°C 에서 진공 건조하였다. 얻어진 분말은 짙은 청색이었으며, 햇빛을 차단하고 공기중에 노출되지 않도록 밀봉한 후에 보관하였다.

전극 제조는 80 wt.% 정극 활물질에 15 wt.%의 카본블랙인 SP270와 전자 전도성 고분자 및 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole(DMcT)을 첨가하였고 5 wt.%의 PVDF(polyvinylidene fluoride)를 결합제로 첨가하여 NMP(N-methylpyrrolidone) 용매에 녹여 균일하게 혼합한 후, Al foil에 도포하여 60°C 로 건조하였다. 건조된 전극을 roll press로 압착한 후 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 로 절단하여 전극을 제조한 후, 24 시간 동안 60°C 로 진공 건조하였다.

제조한 전극은 25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 고분자 전해질(SPE)을 사용하여 cell을 구성한 뒤, 전기화학적 측정은 순환전위전류법으로 0.2 mV/sec의 주사속도와 2.2 ~ 4.3 V의 전압영역에서 수행하였고, 0.1 mA/cm²의 전류밀도로 2.2 ~ 4.3 V의 전압영역에서 충방전 특성을 측정하였으며 충방전 사이클시 저항 변화의 측정은 Zahner Elektrik사의 IM6 Impedance measurement system을 이용하여 임피던스를 측정하였으며 이 때, 교류전압의 진폭은 50 mV였고 주파수는 2 MHz ~ 10 mHz로 변화시켰다. 본 실험은 아르곤 가스 분위기의 dry box 내에서 행하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 아르곤 분위기하에서 450°C 로 1차 열처리하고 700°C 에서 2차 열처리를 하여 얻어진 LiMnO_2 의 결정 구조를 분석하기 위하여 측정된 XRD 분석 결과이다. 그림에서 보듯이 전형적인 LiMnO_2 의 결정구조와 일치하였으나 18° 부근에서 Li_2MnO_3 피크가 존재하였다.

고분자 전해질로 25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀를 사용하고 화학중합한 PAn과 SP270를 혼합한 LiMnO_2 를 정극으로 사용한 LiMnO_2 -PAn/SPE/Li cell을 상한전압을 4.3 V, 하한전압을 2.2 V로 하여 0.2 mV/sec의 주사속도로 cyclic voltammetry (CV)를 행한 결과를 그림 2에 나타내었다. LiMnO_2 에 Li^+ 이온이 deintercalation되고 PAn에 ClO_4^- 음이온이 doping되는 산화반응시 PAn을 첨가하지 않은 LiMnO_2 전극[13]의 산화 피크가 3.4 V영역에서 보이는 것과 달리 3.3 V 영역에서 산화피크가 나타났으며 사이클이 진행될수록 산화피크가 3.4 V 영역으로 이동하였으며 산화피크 전류치도 다소 증가

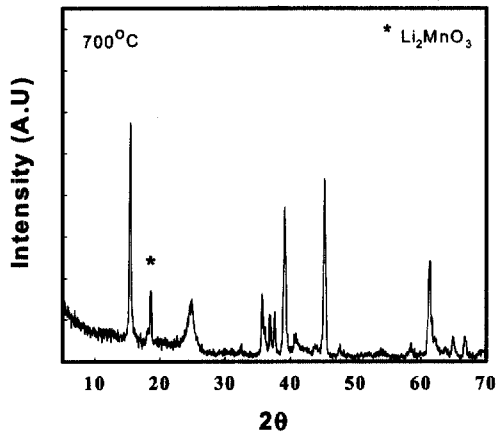


그림 1. 700°C로 열처리하여 얻어진 LiMnO₂의 XRD 패턴.

Fig. 1. XRD pattern of LiMnO₂ by heating method at 700°C.

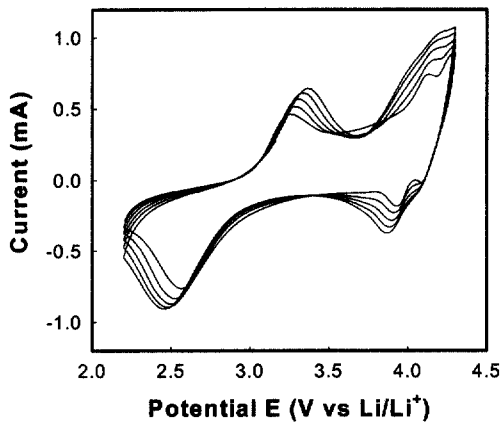


그림 2. LiMnO₂-PAN/SPE/Li cell의 순환전위전류 곡선.

Fig. 2. Cyclic voltammogram of LiMnO₂-PAN/SPE/Li cell.

하였다. LiMnO₂에 Li⁺ 이온이 intercalation되고 PAN에 ClO₄⁻ 음이온이 undoping되는 환원반응에서도 3.9 V 영역과 2.6 V 영역에서 환원 피크가 나타났으며 사이클이 진행될수록 환원피크 전류치도 증가하는 현상을 보였다. 환원시에도 LiMnO₂ 전극의 환원피크와 다른 현상을 보였으며, 이는 LiMnO₂ 첨가된 PAN에 ClO₄⁻ 이온의 doping/undoping에 따른 영향으로 판단된다.

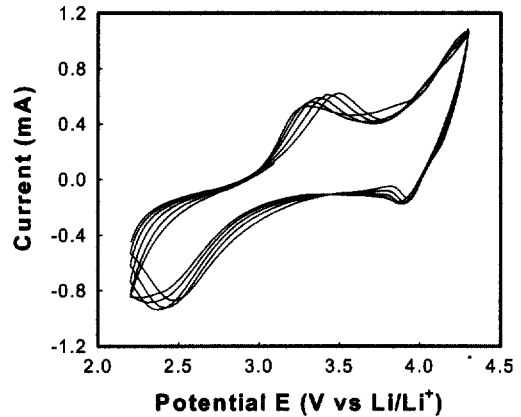


그림 3. LiMnO₂-PAN-DMcT/SPE/Li cell의 순환전위전류 곡선.

Fig. 3. Cyclic voltammogram of LiMnO₂-PAN-DMcT/SPE/Li cell.

그림 3은 고분자 전해질을 사용하고 화학중합 PAN과 SP270 및 DMcT를 혼합한 LiMnO₂를 정극으로 사용한 LiMnO₂-PAN-DMcT/SPE/Li cell을 상한전압을 4.3 V로 하고 하한전압을 2.2V로 하여 0.2 mV/sec의 주사속도로 CV를 행한 결과이다. 초기 산화반응시 3.3 V 영역에서 산화피크를 보였으나 5번째 사이클 이후에는 3.5V영역으로 이동하였다. 또한 초기 환원반응에서는 3.95 V 영역에서 환원피크를 보였으나 5번째 사이클에서는 3.9 V 영역과 2.5 V 영역에서 환원피크가 나타났다. DMcT와 PAN이 LiMnO₂에 첨가 되어 ClO₄⁻ 이온의 doping/undoping이 전극반응에 따른 영향으로 LiMnO₂ 만을 사용한 전극과 다른 피크치가 나타난 것으로 생각된다.

그림 4는 PAN을 3wt.% 및 SP270을 12wt.% 첨가하여 제조한 LiMnO₂-PAN composite를 정극으로 사용하여 구성한 LiMnO₂-PAN/SPE/Li cell을 상온에서 0.1 mA/cm²의 전류밀도로 상한전압을 4.3 V로 하고 하한전압을 2.2 V로 하여 행한 충방전 곡선을 나타낸 것이다. 충전시 3.8 V 영역에서 평탄영역이 존재하였으며 방전시는 3.5 V 영역에서 평탄영역이 존재하였다. 3 wt.% PAN를 첨가한 LiMnO₂-PAN composite의 1차 충전용량은 136 mAh/g으로 우수한충전용량을 나타내었다.

그림 5는 PAN을 3 wt.% 및 SP270을 12 wt.% 첨가하여 제조한 LiMnO₂-PAN composite를 정극으로

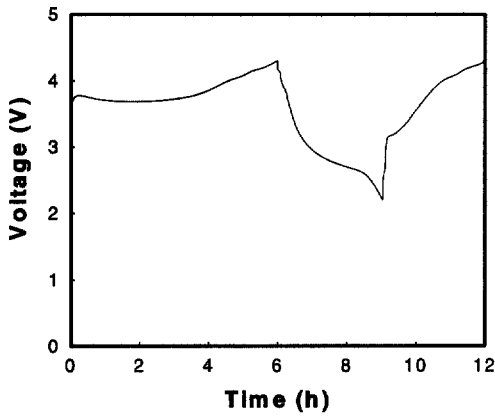


그림 4. LiMnO₂-PAN/SPE/Li cell의 충방전 곡선.
Fig. 4. Charge/discharge curves of LiMnO₂-PAN/SPE/Li cell.

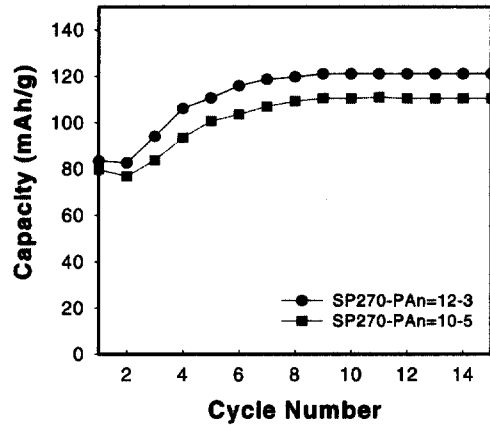


그림 6. LiMnO₂-PAN/SPE/Li cell의 방전용량.
Fig. 6. Discharge capacity of LiMnO₂-PAN/SPE/Li cells.

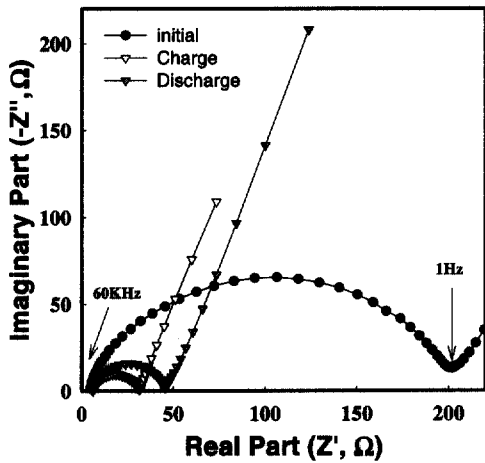


그림 5. LiMnO₂-PAN/SPE/Li cell의 초기 충방전 시 임피던스 스펙트럼.
Fig. 5. Impedance spectra of LiMnO₂-PAN/SPE/Li cell during first charge/discharge.

사용하여 구성한 LiMnO₂-PAN/SPE/Li cell의 상온에서 초기 충방전시에 측정된 임피던스 스펙트럼이다. LiMnO₂-PAN/SPE/Li cell은 60 KHz에서 1 Hz까지는 큰 반경을 갖는 고주파부의 반원과 1 Hz에서 부터 10 mHz까지의 저주파부 영역에서는 경사를 보이는 직선이 존재하였다. 충방전을 행하지 않은 초기 cell 저항은 202 Ω 이었으며 고분자 전해질의 저항은 7 Ω 이었다. 첫번째 충전후 cell 저항은 32 Ω 으로 크게 감소하였다. 큰 폭의 cell

저항 감소는 리튬 금속과 고분자 전해질에 포함된 가소제의 반응에 기인한 부동태 피막에 의해 큰 저항을 갖는 리튬 금속 표면의 저항 성분이 초기 충전시 Li⁺ 이온의 이동 때문에 감소하는 것으로 판단된다.

고분자 전해질과 PAN을 3 wt.% 및 5 wt.% 첨가하고 SP270을 12 wt.% 및 10 wt.%를 각각 첨가하여 제조한 LiMnO₂-PAN/SPE/Li cell을 상온에서 0.1 mA/cm²의 전류밀도로 충방전시의 방전용량을 그림 6에 나타내었다. PAN을 3 wt.% 첨가한 LiMnO₂-PAN composite는 1번째 방전용량이 83 mAh/g이었으며 5 wt.% 첨가한 LiMnO₂-PAN composite는 79 mAh/g으로 나타났다. 그러나 충방전 횟수가 증가할수록 방전용량이 점차 증가하여 10번째 충방전시 3 wt.% PAN을 첨가한 LiMnO₂-PAN composite는 방전용량이 121 mAh/g으로 크게 증가하였으며 방전용량도 안정화 되었다.

그림 7은 고분자 전해질과 PAN, DMcT 및 SP270을 첨가하여 제조한 LiMnO₂-PAN-DMcT/SPE/Li cell을 상온에서 0.1 mA/cm²의 전류밀도로 충방전한 방전용량을 나타낸 것이다. PAN 3 wt.%와 DMcT 2 wt.% 첨가한 LiMnO₂-PAN-DMcT composite는 1번째 방전용량이 80 mAh/g이었으며, PAN 2wt.%와 DMcT 3 wt.%를 첨가한 LiMnO₂-PAN-DMcT composite는 86 mAh/g으로 나타났다. 초기 충방전시 방전용량이 크게 증가다가 10번째 충방전 사이클 이후에 안정화되었다.

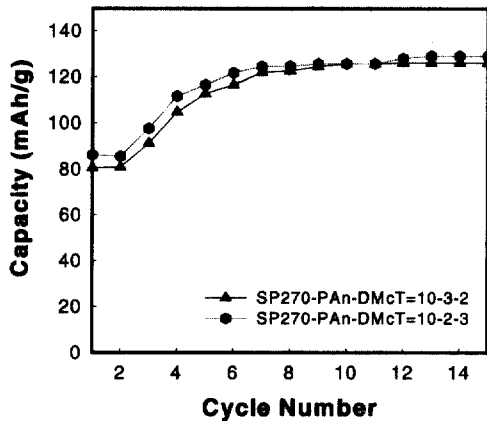


그림 7. $\text{LiMnO}_2\text{-PAN-DMcT/SPE/Li}$ cell의 방전 용량.

Fig. 7. Discharge capacity of $\text{LiMnO}_2\text{-PAN-DMcT/SPE/Li}$ cells.

이때 방전 용량은 130 mAh/g 이었다. $\text{LiMnO}_2\text{-PAN}$ composite에 비교하여 $\text{LiMnO}_2\text{-PAN-DMcT}$ composite가 약 10 mAh/g 정도의 방전 용량 향상을 보였으며 이는 LiMnO_2 전극에 카본 블랙인 SP270과 더불어 유기 고분자 PAN과 DMcT를 첨가함으로써 고분자 전해질에 포함되어 있는 ClO_4^- 음이온이 유기 고분자에 doping/undoping 됨으로써 전기량을 증가시키는 것으로 판단된다.

MnO_2 계 중 높은 방전 용량이 기대되는 $\text{Li}_{0.3}\text{MnO}_2$ 에 전도성 고분자인 PPy를 각각 5 wt.% 및 3 wt.% 혼합하고 도전제인 acetylene black (AB)를 5 wt.% 및 7 wt.% 첨가하여 제조한 $\text{Li}_{0.3}\text{MnO}_2\text{-PPy}$ composite 전극으로 구성된 $\text{Li}_{0.3}\text{MnO}_2\text{-PPy/SPE/Li}$ cell을 상한전압을 3.9 V로 하한전압을 2.0 V로 하여 0.1 mA/cm의 전류밀도로 충방전시 초기 충방전 곡선과 충방전 사이클에 따른 방전용량을 그림 8과 9에 나타냈다. 1차 방전용량은 PPy를 5 wt.% 첨가시 136 mAh/g이었으며 3 wt.% 첨가한 경우는 101 mAh/g이었으며 충방전 효율은 2번째 사이클 이후부터 98%로 높게 나타났다. 충방전 사이클 진행될수록 용량이 감소하는 경향을 나타내었다. PPy를 5 wt.% 첨가한 $\text{Li}_{0.3}\text{MnO}_2\text{-PPy}$ composite 전극이 10번째 충방전 사이클에서의 방전용량은 초기 방전용량 보다 약 17% 감소한 113 mAh/g으로 나타났다. 이상의 연구 결과로, 도전제로 사용되는 카본 블랙과 더불어 전자 전도성 고분자 및 DMcT를 혼합하면 도전제

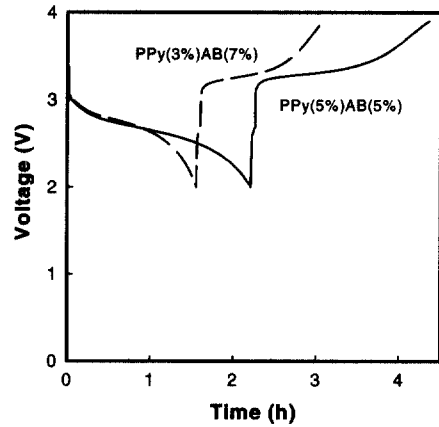


그림 8. $\text{Li}_{0.3}\text{MnO}_2\text{-PPy/SPE/Li}$ cell의 충방전 곡선.

Fig. 8. Charge/discharge curves of $\text{Li}_{0.3}\text{MnO}_2\text{-PPy/SPE/Li}$ cell.

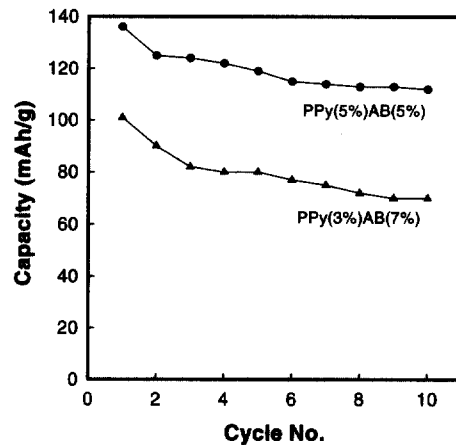


그림 9. $\text{Li}_{0.3}\text{MnO}_2\text{-PPy/SPE/Li}$ cell의 방전용량.

Fig. 9. Discharge capacity of $\text{Li}_{0.3}\text{MnO}_2\text{-PPy/SPE/Li}$ cells.

의 역할과 더불어 전극의 전기량을 증가시키는 역할을 하는 것으로 생각된다. 이는 충전시 LiMnO_2 에서 Li^+ 이온이 deintercalation되는 과정에서 유기 고분자에 ClO_4^- 음이온이 doping됨으로써 높은 방전용량을 얻을 수 있었다. 따라서 고에너지밀도의 리튬 이온 폴리머 전지의 제조가 가능함을 알 수가 있었다. 현재 $\text{LiMnO}_2\text{-PAN-DMcT}$ composite

전극의 최적화 연구를 수행중에 있다.

4. 결 론

본 연구에서 제조한 LiMnO_2 -PAn, LiMnO_2 -PAn-DMcT 및 $\text{Li}_{0.3}\text{MnO}_2$ -PPy, composite 전극과 고분자 전해질인 25PVDF/LiClO₄PC₁₀EC₁₀을 이용한 리튬 이온 폴리머 전지 cell의 임피던스 특성, 전기화학적 특성 및 충방전 특성 등의 연구를 수행한 결과는 아래와 같다.

1. LiMnO_2 -PAn/SPE/Li cell을 상온에서 0.1 mA/cm²의 전류밀도로 충전시 3.8 V 영역에서 평탄영역이 존재하였으며 방전시는 3.5 V 영역에서 평탄영역이 존재함을 알 수 있었다.
2. LiMnO_2 -PAn/SPE/Li cell을 충방전시 사이클이 진행 될수록 방전용량이 점차 증가하여 10번째 충방전시 3wt.% PAn을 첨가한 LiMnO_2 -PAn composite 전극의 방전용량이 121 mAh/g(초기 83 mAh/g)으로 크게 증가하였으며 방전용량도 안정화 되었다.
3. LiMnO_2 -PAn-DMcT/SPE/Li cell은 10번째 충방전 사이클 이후에 안정화 되었으며 LiMnO_2 -PAn composite 전극 보다 LiMnO_2 -PAn-DMcT composite가 10 mAh/g 높은 130 mAh/g 정도의 방전 용량을 보였다. 이는 LiMnO_2 전극에 유기 고분자 PAn과 DMcT를 첨가함으로써 고분자 전해질에 포함되어 있는 ClO₄⁻ 음이온이 유기 고분자에 doping/ undoping 됨으로써 전기량을 증가시킬 수 있었다.
4. LiMnO_2 와 $\text{Li}_{0.3}\text{MnO}_2$ 에 PPy와 PAn 그리고 DMcT를 혼합하여 구성한 composite 전극은 방전용량을 향상시킬 수 있었다. 따라서 고분자 전해질 내에 이동되는 음이온과 양이온을 전하추적에 기여하게 하는 고에너지밀도의 무기-유기 혼합형 전극 활물질의 가능성을 제시할 수 있다.

감사의 글

이 논문은 1999년도 한국학술진흥재단의 연구비

에 의하여 지원되었음(KRF-99-041-E00163)

참고 문헌

- [1] K. M. Abraham, "Directions in secondary lithium battery research and development", *Electrochimica Acta*, Vol. 38, No. 9, p. 1233, 1993.
- [2] K. Murata and K. Takeuch, "Development of solid polymer electrolyte and its applications", *Yuasa-Jiho*, No. 71, p. 4, 1991.
- [3] J. R. MacCallum and C. A. Vincent : *Polymer Electrolyte Reviews I*, Elsevier Applied Science, New York, p. 1, 1987.
- [4] T. Takahashi, "고체 Ionics", *應用物理*, 49卷1, 10號., p. 956, 1980.
- [5] K.. M. Abraham and M. Alamgir, "Ambient temperature rechargeable polymer electrolyte batteries", *J. Power Source*, Vol. 43-44, p. 195, 1993.
- [6] J. U. Kim, B. S. Jin, S. I. Moon, H. B. Gu, and M. S. Yun, *Proceeding of summer symposium on the Korea Institute of Electrical Engineers*, Vol. C, p. 1229, 1994.
- [7] M. Watanabe, K. Sanui, and N. Ogata, "Ionic conductivity and mobility in network polymers from Poly(propylene oxide) containing Lithium Perchlorate", *J. Appl. Phys.*, Vol. 57, p. 123, 1985.
- [8] Jong-Uk Kim, In-Seong Jeong, Ju-Seung Kim, Gye-Choon Park, Katsumi Yoshino, and Hal-Bon Gu, "Electrochemical properties and application of PEO/PVDF electrolytes for all-solid state lithium rechargeable battery", *Proceedings of International Solar Energy Society Solar World Congress*, Vol. 3, p. 51, 1997.
- [9] S. Panero, E. Spila, and B. Scrosati, "A new type of a rocking-chair battery family based on a graphite anode and a polymer cathode" *J. the Electrochemical Society*, Vol. 143, No. 2, p. L29, 1996
- [10] Jong-Uk Kim, In-Seong Jeong, Seong-In Moon, and Hal-Bon Gu, "Electro-

chemical characteristics of LiMn_2O_4 -poly-pyrrole composite cathode for lithium polymer battery", J. Power Sources, Vol 97-98, p. 450, 2001.

- [11] In-Seong Jeong, Jong-Uk Kim, and Hal-Bon Gu, "Electrochemical properties of $\text{Li-Mg}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ spinel phases for rechargeable lithium batteries", J. Power Sources, Vol. 102, p. 55, 2002.
- [12] 김종욱, 박계춘, 구할본, "리튬 고체 전지용 LiMn_2O_4 Composite Cathode의 충방전 특성", 대한전기학회 1998하계학술대회논문집, Vol. D, p. 1511, 1998.
- [13] 조영재, 김종욱, 구할본, "리튬 폴리머 전지용 Li-MnO_2 정극의 도전재에 따른 전기화학적 특성", 한국전기전자재료학회 2001하계학술대회논문집, 2001, p. 474, 2001