

정극 활물질 $\text{Li}(\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$ 의 충·방전 특성

Charge-discharge Properties of Positive Active Material $\text{Li}(\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$

위성동^{1,a}, 정인성¹, 구활본¹

(Sung-Dong Wee^{1,a}, In-Seong Jeong¹, and Hal-Bon Gu¹)

Abstract

An impedance properties of the positive active material $\text{Li}(\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$ are measured by the changeable trend to the time. The charge-discharge capacities of $297 \text{ mAh}(\text{g})^{-1}/175 \text{ mAh}(\text{g})^{-1}$ are obtained by the made cell with the active material that the Cr was added to LiMnO_2 to prevent structural degradation of an electrode active material with impedance of 75Ω to get at an initial hour. Resultantly, these variations which the impedances enhanced continually, were not watched the impeditive variations as the results of the delay time that the positive thin films and the references have been soaked all together in the solution of electrolyte of $1\text{M LiPF}_6 \text{ EC/DEC}(1/2)$. Accordingly, it means an amount increased of the discharged capacities in the view of the results that the impeditive values were decreased, are known already through a authorized paper.

Key Words : Electrochemical reaction, Charge and discharge capacities, Impedance

1. 서론

전지의 역사는 1800년경 볼타전지, 1836년 다니엘전지, 1839년 그로브전지, 1841년 분젠전지, 1868년 루크랑세의 망간전지와 현재 폴리머 2차 전지까지 발전하였다. 최근 Mobile 시대를 맞이하여 전지산업은 Low Technology 산업에서 High Technology 산업의 시대의 요청으로 종래의 Ni/Cd 등 과거 10년 동안에 Ni/MH부터 1.2 Cell에 의한 리튬이온 2차 전지개선과 아울러 새로운 AIS로 부상한 고성능 기능을 지닌 Polymer 전지가 21세기를 디지털 첨단 산업사회로 전환시키고 있다[1-3]. Polymer 물질로 구성된 고분자중합체인 저장매체의 최근 동향을 보면 정극박막으로는 LiCoO_2 ,

LiNiO_2 등을 개선하는 대체 활물질로 LiMn_2O_4 , LiMnO_2 , LiFeO_2 등의 시점에서 볼 때, LMB에서 LPB까지 연구되고 있다. 이렇게 활물질 특성의 장·단점 속에서 발전 및 개선되고 있는 리튬 2차 전지의 향상기능은 에너지 밀도가 높고, 사이클 수명이 길며, 자체방전 영역이 낮으며 동작전압이 높은 장점들을 보유하고 있다[4-7].

본 논문에서는 2차 전지의 기능으로 하이테크 시대의 사용장비들의 구동을 위한 높은 에너지밀도의 소형화 추세와 편리성에 따라서 포터블 에너지 매체인 제작된 LiMnO_2 박막의 충·방전용량을 개선하고자 Cr을 첨가하였다. 따라서 첨가된 $\text{Li}(\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$ 물질을 $450 \text{ }^\circ\text{C} \sim 975 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 열처리하여 제작된 각 셀에 대한 임피던스변화, 충·방전용량, XRD, SEM과 EDS 등에 관한 실험 결과를 고찰하였다.

1. 전남대학교 전기공학과
(광주시 북구 용봉동 300)

a. Corresponding Author : wsd@songwon.ac.kr

접수일자 : 2004. 5. 28

1차 심사 : 2004. 6. 7

심사완료 : 2004. 6. 14

2. 실험 방법

시작 물질은 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Cr_2O_3 , Mn_2O_3 세 물질

을 몰비로 칭량하고 에타놀 용액에 혼합하여 여과시켜 건조하여 일차 450 °C 5시간, 이차 975 °C로 12시간 수평튜브 전기노에서 열처리하여 2회 분쇄로 제조된 $\text{Li}(\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$ 의 정극활물질 분말, PVDF과 SP-270 (75 % : 20 % : 5 %) 등을 NMP용액으로 혼합하여 이적을 만들고 $2 \times 5 \text{ cm}^2$ 의 알루미늄 포일에 도포하여 90 °C에서 건조하여 압착시키고 110 °C의 진공건조로 정극활물질 시편을 제조하였다.

충·방전 및 임피던스 측정 셀은 $\text{Li}(\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$ 박막을 드라이박스에서 Mandral type으로 Sepalater인 Celgard 2320, 유기염 전해질 LiPF_6 EC/DEC (1/2)를 사용하여 만들었다. 임피던스는 셀 제작과 동시에(0시간이라 함)에 IM6장치를 사용해 측정하였다.

임피던스 측정이 끝나면, Wonatech WBCS 3000 장치에 충·방전전압 2.0~4.8 V로, 전류밀도는 박막의 면적에 따라 결정되며 0.1 mA/cm^2 로, 아울러 XRD, SEM와 EDS로는 정극활물질 $\text{Li}(\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$ 박막의 구조, 표면처리 및 초기에 합성하였던 시작물질의 무게 및 원자 농도 %비와 오차 %비 분석, 입자의 크기와 두께, 충·방전용량, 에너지효율과 쿨롱효율 등을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

표면 처리된 박막 입자의 크기는 5 μm 로 그림 1에서 5000 배율의 SEM 사진으로 보여 주었다.

그림 2의 SEM사진에서 나타난 박막의 두께는 약 25 μm 정도였다.

그림 3은 975 °C에서 열처리된 $\text{Li}(\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$ 박막을 2-Theta로 $10^0 \sim 90^0$ 범위에서 XRD 스펙트럼분석결과 구조는 단사정계로 회절면은 18.705 0 에서 002로 큰 회절피크를 보였으며, 35 $^0 \sim 70^0$ 사이에서 200, 131, 145, 220 등으로 작은 회절피크를 나타냈다. 여기서 회절피크는 물질입자가 X선을 받아 반사 및 회절시키는 각도에 의한 영향이 크며 물질정량에 따라 영향을 미치는 미흡한 것으로 알려져 있다.

그림 4는 $\text{Li}(\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$ 의 EDS 분석으로 활물질 Cr, Mn 원소들의 Net counts에 대한 무게 %비로 $\text{Cr}(17.24/44.990 = 0.383 \times 10 = 3.83)$ 이며, $\text{Mn}(27.75/44.990 = 0.617 \times 10 = 6.17)$ 로 시작물질의 몰%로 계산된 3.789 g, 5.920 g과 비교할 때 거의 일치하였다. 원자농도의 %비도 $\text{Cr}(6.87/17.330 =$

$0.396)$ 과 $\text{Mn}(10.46/17.330 = 0.604)$ 은 몰비 0.4, 0.6과 비교할 때 거의 일치하였다. 분석결과 합성된 시작물질에 대해 특이한 정성 및 정량의 변화는 없었다. 여기서 Carbon이 나타난 것은 Carbon type 위에 분석할 분말을 놓았기 때문이다.

그림 1. $\text{Li}(\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$ 의 SEM 사진.

Fig. 1. SEM of $\text{Li}(\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$.

그림 2. $\text{Li}(\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$ 박막의 두께.

Fig. 2. Thickness of $\text{Li}(\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$ thin film.

그림 3. XRD 스펙트럼(975 °C) Ar100 cc/min.

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of $\text{Li}(\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$ at 975 °C. (Ar flow 100 cc/min).

활물질의 함량에 따른 박막의 두께에 의존된 임피던스와 관련된 전기 화학적인 반응의 결과라 하겠다. 미세한 밀링과 분체분말의 특징은 방전용량을 상승시킨다. 일정 기간에 생성되는 사이클 수는 리튬 포일과 정극 사이의 간격에 따라서 달라진다. 화합물(Li+Cr+Mn)의 합성으로 제조된 $2 \times 5 \text{ cm}^2$ 의 시편의 함량은 $0.0825 \text{ g} - 0.0585 \text{ g} = 0.0240 \text{ g}$ 이다. 또한 이 정량으로 제조된 시편에 의한 셀이 가역반응을 진행할 때 전극과 전해질 사이의 형성된 피막과 박막의 함량구조인 단사정계($a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$)구조를 갖는 시편 셀의 전기 화학적인 특성은 이미 언급하였던 바와 같이 충·방전이 진행될 때 리튬이온의 확산을 방해하는 2차원구조에서 3차원구조변환이 진행되는 Jahn teller효과가 발생되기 때문에 방전용량이 감소된다 하겠다. 개선책으로 사이클이 진행됨에 따라 방전용량의 감소를 줄이는 방법으로 충·방전시 리튬의 투입, 탈리 과정에서 결정구조가 변하지 않는 결정의 대칭성을 저하하는 균일고상반응의 특성을 지닌 결정이 바람직하다.

그림 4. $\text{Li}(\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$ EDS 분석.

Fig. 4. EDS of $\text{Li}(\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$.

$\text{Li}(\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$ 로 제조된 박막의 충·방전용량은 $297 \text{ mAh}(\text{g})^{-1}/175 \text{ mAh}(\text{g})^{-1}$ 의 값을 그림 5에서 보여주었다. 에너지효율(방전에너지/충전에너지)은 약 78 % 쿨롱효율(단위방전용량/단위충전용량)은 106 %가 얻어졌다. 단위방전용량이 단위충전용량보다 클 때 이 값은 비정상적인 가역반응에서 얻어진 것이다. 방전용량은 5~25사이클의 사이클 볼 때 비 안정적인 용량이 유지되는 경향을 나타내었다. 여기서 방전용량이 1~5사이클 사이에 급격히 감소된 원인은 층상구조에서 스피넬 구조로 변환되므로 2차원구조의 층상을 통한 리튬이온 확산이 3차원구조인 터널을 통한 지그재그로 확산하는 리튬이온 보다 빠르기 때문이다. 사이클 13~15 사이의 용량감소 및 점차적인 용량감소는 전해질 LiPF_6 EC/DEC(1/2)가 사이클이 진행됨에 따라서 화학반응식 $\text{LiPF}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiF} + \text{POF}_3 + 2\text{HF}$ 에서 LiPF_6 가 수분과 반응하여 발생되는 2FH가 구조변환의 촉매역할을 진행시키고 셀의 열화로 리튬이온의 탈리와 투입을 방해하는 격자의 흐트러짐 결과라 하겠다.

실험결과 밝혀진 내용으로 방전용량은 셀을 만드는 방법과 유기용매 전해질 종류에 따라서도 충·감의 차이가 있었다. 동일방법으로 제조된 셀이라도 0시간의 임피던스가 다른 것은 각 시편의

그림 5. $\text{Li}(\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$ 의 방전용량 (975 °C).

Fig. 5. Discharge capacity of $\text{Li}(\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$ to be Calcined at 975 °C.

그림 6. 임피던스 등가회로.

Fig. 6. Equivalent circuit of impedance.

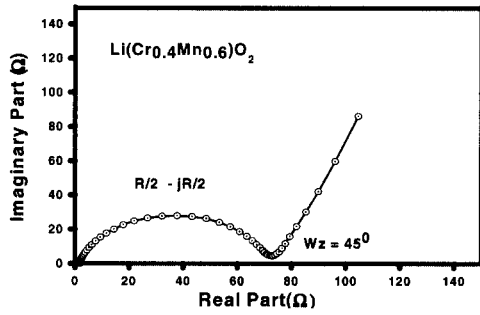


그림 7. 임피던스특성(975 °C).

Fig. 7. Impedance properties of thin film to be calcined 975 °C.

임피던스값 75 Ω은 이론적으로 그림 6의 임피던스 등가회로에서 보여준 전극저항(R_{el}d)과 전해질저항(R_{el}t) 및 용량(C)을 나타내는 수식 $Z = R_{el}t + R_{el}d / 1 + j\omega CR_{el}d$ 를 바탕으로 IM6의 장치에서 얻어졌으며, 그림 7에서 나타내었다. 그림 7에서 보여준 바와 같이 전해질저항은 고주파부분의 시작점인 X, Y축이 교차하는 부근에 해당되는 1.9 Ω값을 임피던스 데이터값에서 얻었다. IM6에서 얻어진 임피던스값은 시간이 연장됨에 따라 저항값이 계속적으로 증가하는 것이 아니고 불규칙적이었다. 전극의 계면과 전해질 사이 피막내에서 리튬이온이 전이되는 반응과 더불어 박막내에서 이온이 확산될 때 전위차의 교란 주파수에 의해서 발생하는 Warburg 임피던스는 EIS_Primer 이론에 의하면 확산층이 무한두께를 가진다면 $Z_w = \sigma(\omega)^{-1/2}(1-j)$ 의 수식이 만족되며 또는 유한두께를 가진다면 $Z_w = \sigma(\omega)^{-1/2}(1-j) \tanh(\delta(j\omega/D)^{1/2})$ 로 변형된다. 본셀인 유한두께의 시편에서 생성된 그림 7의 Z_w 가 각 주파수($1/\sqrt{\omega}$)에 반비례하므로 임피던스는 전해질 저항 1.9 Ω인 지점에서 시작하여 반원을 그리며, 실저항 75 Ω인 저주파 지점에서 각 45°의 직선이 형성되었으며, 45° 각이 형성되어진 것은 유한두께의 셀 수식의 $\tanh(\delta(j\omega/D)^{1/2})$ 에 의해서 산출되어지며, 이 산출된 결과는 리튬이온의 확산속도에 의존되어짐을 의미한다. 반원의 궤적은 아래의 수식에 의해서 증명된다. 여기서 주파수 ω 가 0일 때는 실수축의 저항성분 R만 남게되고, 주파수 ω 가 점점 증가함에 따라서 반원도 점점 증가하는 궤적을 그리다가 $\omega = CR(\omega T) = 1$ 일 때, 반원 궤적은 최고점을 나타내는 화살표 지점이 되고, 이 때의 좌표는 $\frac{R}{2} - j\frac{R}{2}$ 이다.

궤적형태의 크기변화는 단일 시정수(CR)의 특성으로 주로 R값에 의존하여 나타낸다.

$$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (1)$$

4. 결론

1. 975 °C에서 열처리된 박막의 방전용량은 임피던스 75 Ω의 셀에서 175 mAh(g)⁻¹ 이었다.
2. 에너지효율은 약 78 % 이었으며, 쿨롱효율은 비정상적인 가역반응일 때는 106 % 이상으로 나타났다.
3. 동일조건하에서 제조된 Li(Cr_{0.4}Mn_{0.6})O₂ 박막의 방전용량은 전해질, 임피던스 및 양극과 음극 사이의 고정된 간격에 의존되어짐이 확인되었다.
4. 방전용량은 활물질의 함량무게에 의존되었으며, 셀을 만드는 방법에 따라서도 방전용량의 차가 발생됨이 확인되었다.
5. 방전용량은 싸이클이 진행됨에 따라서 급격히 감소함과 점차적으로 감소하는 원인은 2차원구조에서 3차원구조로 변형되는 Jahn Teller 효과와 LiPF₆ EC/DEC(1/2)가 수분과 반응하여 발생하는 2FH가 구조변환의 원인으로 밝혀진 이론과 실험결과 분석으로 확인되었다.
6. Warburg 임피던스에서 각 45°의 직선이 형성되어진 것은 유한두께의 셀 수식 $\tanh(\delta(j\omega/D)^{1/2})$ 에 기인된 것으로 리튬이온의 확산속도에 의존되어 짐이 확인되었다.

감사의 글

한국과학재단지정 전남대학교 고품질전기전자부품 및 시스템 연구센터의 연구지원비에 의해 연구되었음.(R12-1998-032-06002-0)

참고 문헌

[1] Sung-Dong Wee, Jong-Uk Kim, Hal-Bon Gu, "Electrochemical properties and estimation on active material LiMnO₂ synthesis for secondary batteries", Trans. EEM, Vd. Vol. 4 No. 2 p. 35, 2003.

- [2] J. U. Kim, Y. J. Jo, and H. B. Gu, "Electrochemical properties of LiMnO_2 organic composite cathodes with high capacity for lithium ion polymer battery", *Journal of KIEEME*. Vol. 15, No. 2, p. 162, 2002.
- [3] Seung-Taek Myung, Shinichi Komaba, and Naoaki, "Orthorhombic LiMnO_2 as high capacity cathode for Lithium-Ion battery by hydrothermal route at 170 °C", *Chemistry Letters*. p. 80. 2001.
- [4] 위성동, 구할본, "이차전지용 LiMnO_2 활물질합성과 전기 화학적 특성 평가", *추계학술대회 논문집*, 15권, p. 210, 2002.
- [5] Seung-Taek Myung, Shinichi Komaba, and Naoaki, "Synthesis of orthorhombic LiMnO_2 as a high capacity cathode for Li Ion battery by emulsion drying method", *Chemistry Letters*, p. 574. 2001.
- [6] Shin-ichi Tobishima, Yoshihiko Ogino, and Yuwatanabe, "Influence of additives in electrolyte solutions on safety and cycle life of lithium cells", Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Gunma University. Aug. 6, 2002.
- [7] Yukio Sasaki, Hayato Miura, Kazuhiro Tominaga, and Noritoshi Nanbu, "Electric properties and application to a lithium battery of ternary solvent electrolytes with ethylene carbonate-dimethyl carbonate-3 ethylaldehyde and 3-Ethylaldehyde", Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Polytechnics (1583 Liyama, Atsugi, Kanagawa 243-0297, Japan), February 21, 2002.