

비수유기전해액에서 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ 전극의 전기화학적특성

오승호, 최래일

지금까지 알려진 고상법으로 LiMn_2O_4 을 제조하면 립자들이 크고 전도성재료와 균일하게 혼합하기 힘들므로[2, 3] 그것의 전기화학적성능은 좋지 못하다.

우리는 졸-겔법으로 LiMn_2O_4 의 초미세분말을 제조하고 비수유기전해액속에서 그것의 전기화학적특성을 해석하였다.

실험 방법

LiMn_2O_4 의 제조 에틸렌디아민테트라초산-레몬산(EDTA-CA)착화합물을 리용하여 LiMn_2O_4 을 제조하였다. 이때 쓰는 시약들은 다 분석순이다. 화학량론비에 따라 초산망간($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)과 질산리튬(LiNO_3)을 취하여 탈이온수에 푼 다음 여기에 일정한 량의 EDTA와 CA를 용액속의 양이온 : EDTA : CA의 물질량비가 1 : 1 : 1.5 되게 첨가한다. 암모니아수로 용액이 맑아질 때까지 pH를 조절하고 교반하면서 1h동안 반응시킨다.

다음 혼합용액을 80°C 에서 교반하여 겔을 얻는다. 여기에 아세틸렌그을음을 LiMn_2O_4 의 10질량% 되게 넣고 교반하여 겔용액에 아세틸렌그을음이 고르게 퍼지게 한다. 이 용액을 80°C , 교반조건에서 증발시키고 120°C 에서 건조시켜 LiMn_2O_4 의 전구체를 얻는다. 이것을 석영관로속에서 $550, 650, 800^\circ\text{C}$ 의 온도로 각각 10h동안 소성한 다음 행성식분말분쇄기로 분쇄하여 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ 초미세분말양극재료를 얻는다.

열무게분석과 구조분석 전구체의 열적특성은 열무게분석기(《TGA-50》)로, 시료의 구조는 X선회절분석기(《Rigaku Miniflex》), 푸리에변환적외선분광기(《FTIR-8101》)로 분석하였다.

전극제조 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ 혼합분말에 점착제로 테플론(PTFE)현탁액을 수지상으로 8질량% 되게 혼합한 다음 충분히 교반하고 증류수로 여러번 세척하면서 유화제를 분리한다. 이것을 분쇄하고 건조로(80°C)에서 6h동안 건조시켰다.

다음 일정한 전극형타에 필요되는 량의 절반정도를 깎 다음 그우에 두께 0.03mm의 Al 그물(400메쉬)을 놓고 나머지 활성물질을 그우에 고르게 펴고 10MPa의 압력으로 성형하였다. 이것을 $280\sim 300^\circ\text{C}$ 에서 20h동안 진공건조시켜 전극을 완성하였다.

LiMn_2O_4 전극의 전기화학적특성 LiMn_2O_4 전기화학적특성검토는 3전극법으로 하였다.

전해액으로는 에틸렌카르보나트(EC)와 디에틸렌카르보나트(DEC)를 체적비로 5:5 되게 혼합하고 여기에 헥사불화린산리튬(LiPF_6)의 량이 1mol/L 되게 용해시킨 비수유기전해액을, 비교전극 및 대극으로는 리튬금속을 리용하였다. 충방전전류밀도는 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$, 충방전전위는 $3.3\sim 4.3\text{V}$ 이다. 전위주사전류-전압특성은 볼탐메터분석기(《V-50W》)로, 주사속도 $0.1\text{mV}/\text{s}$, 전압범위 $3.2\sim 4.4\text{V}$ 에서 하였다.

실험결과 및 해석

열무게분석 공기분위기에서 전구체에 대한 열무게분석결과는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 $30\sim 200^\circ\text{C}$ 에서 질량손실이 비교적 크다. 이것은 전구체에 있는 수분 함량에 대응된다. 400°C 근방에서 곡선은 급격히 감소하였는데 이것은 전구체속의 유기물이 소성분해되는 동시에 LiMn_2O_4 이 형성되기 시작한다는것을 보여주며 500°C 이상에서는 곡선에서 변화가 없다. 이로부터 순수한 LiMn_2O_4 을 제조하려면 500°C 이상 가열해야 한다는것을 알수 있다.

구조분석 $550, 650, 800^\circ\text{C}$ 에서 각각 제조한 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ 혼합분말의 X선회절도형은 그림 2와 같다.

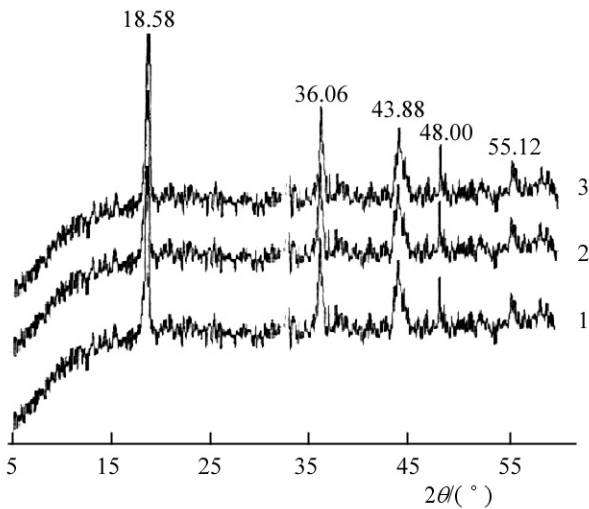


그림 2. 각이한 소성온도에서 제조한 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ 분말의 X선회절도형
1-3은 온도가 각각 $550, 650, 800^\circ\text{C}$ 인 경우

이것은 $\text{Mn}^{+2}-\text{O}-\text{Mn}^{+3}$ 의 원자가진동과 관련된다.[1] 그림 2, 3을 통하여 제조한 물질은 단일한 첨정석형 LiMn_2O_4 구조를 가진다는것을 알수 있다.

$\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ 의 정전류충방전특성 각이한 소성온도에서 소결한 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ 혼합분말로 된 전극의 1차 충방전전압-비용량곡선은 그림 4와 같다. 그림 4에서 곡선 4는 이전의 LiMn_2O_4 전극의 충방전특성곡선이다.

그림 4에서 보는바와 같이 새로 제조한 전극의 충방전특성이 이전의 방법으로 제조한 전극의 충방전특성보다 좋다. 이것은 종전방법으로 제조한 전극에서는 활성물질과 전도성

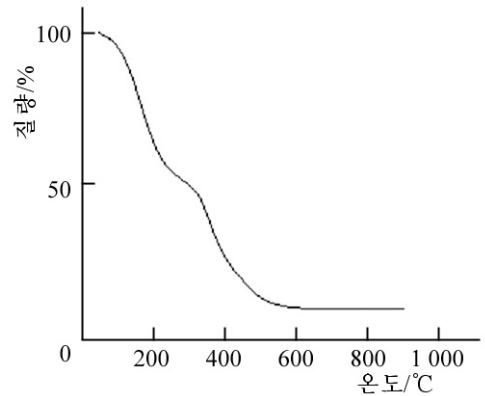


그림 1. 전구체에 대한 열무게분석곡선

그림 2에서 보는바와 같이 각이한 온도에서 제조한 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ 분말의 X선회절도형은 기본적으로 같으며 LiMn_2O_4 의 표준X선회절도형과 비슷하다.

$\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ 의 적외선흡수스펙트르는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 첨정석형 구조에서 볼수 있는 2개의 쌍봉우리흡수띠가 $628.9, 528.6\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났다.

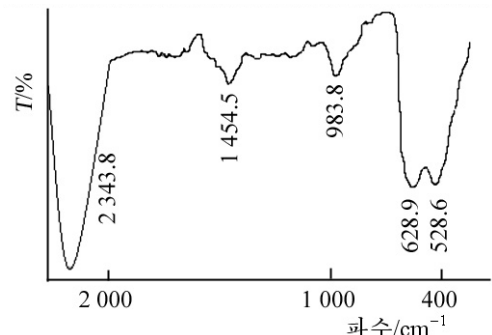


그림 3. $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ 의 적외선흡수스펙트르

물질이 고르게 혼합되지 않았으므로 LiMn_2O_4 의 리용률이 떨어지기때문이라고 볼수 있다.

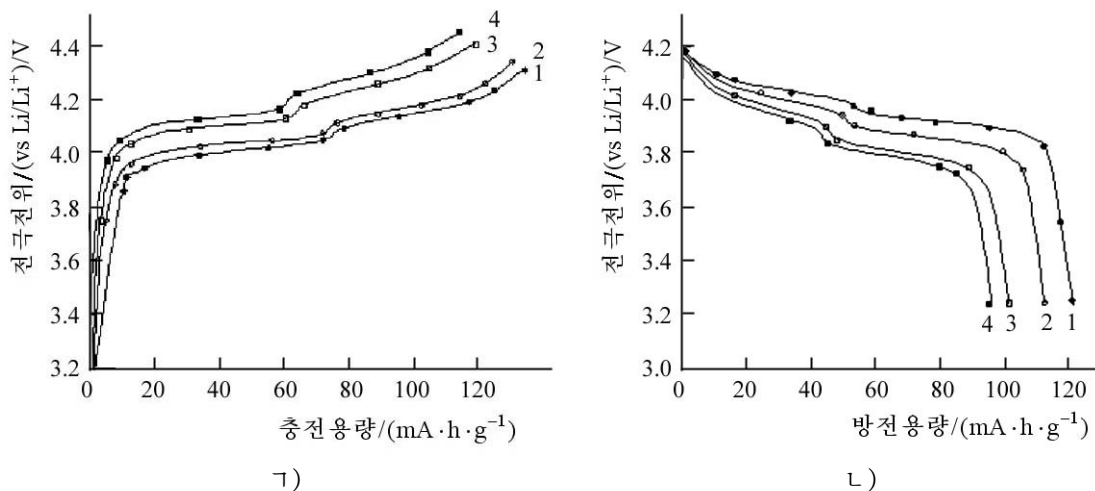


그림 4. $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ 전극의 충전(㉠) 및 방전(㉡)특성
1—550°C, 2—650°C, 3—800°C, 4—이전의것

각이 한 소성온도에서 제조한 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ 로 만든 전극의 충방전주기특성은 그림 5와 같다.

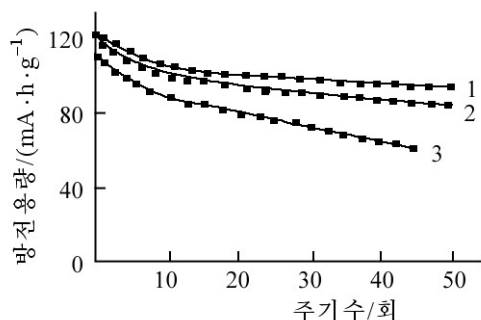


그림 5. $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ 전극의 충방전주기특성
1—550°C, 2—650°C, 3—800°C

그림 5에서 보는바와 같이 550°C에서 소성하여 제조한 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ 분말로 만든 전극의 주기특성이 제일 좋으며 초기용량이 120.2mA·h/g이고 50차충방전주기에서는 100mA·h/g으로 방전용량이 조금 감소되었다. 이것은 LiMn_2O_4 의 제조온도를 지나치게 높이지 말아야 한다는것을 보여준다.

한편 순환초기 몇차에서 용량감소가 심하다가 완만해진다. 그것은 전극에서 순환초기에 부동태화막 즉 SEI막이 형성되는것과 관련된다고 본다.

전위주사전류-전압특성 550°C에서 소성한

$\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ 로 만든 전극의 순환볼탐메터곡선은 그림 6과 같다.

그림 6에서 보는바와 같이 20차순환후 순환볼탐메터곡선은 변화가 거의 없다. 이것은 졸-겔법으로 제조한 재료로 만든 전극은 20차충방전후에도 구조변화가 생기지 않으며 좋은 순환성을 가지고있다고 볼수 있다.

또한 이 전극의 방전용량이 비교적 높고 동시에 대칭성도 비교적 좋다. 이것은 졸-겔법으로 제조한 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ 가 좋은 전기화학적특성을 가진다는것을 보여주고있다.

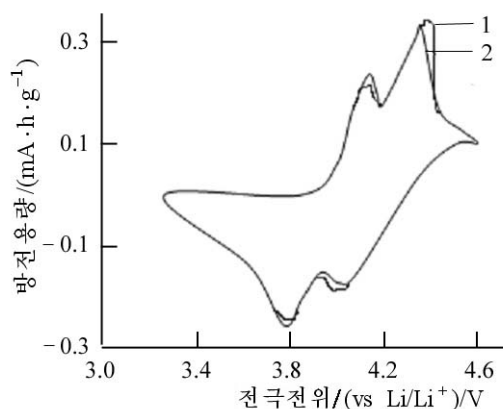


그림 6. $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ 전극의 순환볼탐메터곡선
1—1차순환, 2—20차순환

맺 는 말

졸-겔법으로 제조한 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ 는 립자가 비교적 작고 단일한 첨정석형구조를 가진다. 겔상태에서 전도재료인 아세틸렌그을음을 첨가하고 550°C 에서 소성하여 제조한 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ 전극은 전류밀도 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 방전시킬 때 초기용량은 $120\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 이고 50차순환 후 방전용량은 83%정도에서 유지되었다.

또한 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ 전극의 순환불탐메터곡선은 봉우리값이 비교적 높을뿐아니라 대칭성과 순환성이 좋다.

참 고 문 헌

- [1] И. П. Варламов; ЖПХ, 58, 235, 1985.
- [2] Zhou W. J. et al.; Mater Res. Bull., 43, 8–9, 2285, 2008.
- [3] 高英 等; 电源技术, 3, 3, 125, 2001.

주체103(2014)년 7월 5일 원고접수

The Electrochemical Properties of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ Electrode in Non-Aqueous Organic Electrolyte

O Song Ho, Choe Thae Il

We prepared $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ as positive material of Li-ion battery by the sol-gel method and considered its electrochemical properties in non-aqueous organic electrolyte.

Initial capacity of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ electrode is $120\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ and its discharge capacity is around at 83% of initial capacity after 50th cycling, has a good cycle performance.

Key words: Li-ion battery, $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$, sol-gel method