

Li 2차전지용 λ -MnO₂ 전극재료의 연구

박 사 인 · 성 상 현

삼성종합기술원

A Study of λ -MnO₂ Electrode Material for Li Secondary Battery

Sa-In Park, Sang-Hyun Seong

Samsung Advanced Institute of Technology

The electrochemical properties of spinel structured λ -Manganese oxide were characterized for electrode materials in Li secondary batteries. It was recognized that the crystal size of λ -MnO₂ which was produced from LiMn₂O₄ by acid treating was expanded about 14% compared than original ones. And it was revealed that 1mole of produced λ -MnO₂ materials can intercalate about 0.5mole of Li and the cyclic efficiency was good. This material have good possibility to use for cathode materials for Li secondary batteries.

1. 서 론

리튬 2차전지는 높은 에너지밀도를 갖고, 사용전압이 높은 등의 우수한 특성으로 인하여 각광을 받고 있는 전지이다.¹⁾ 이중에서도 리튬 금속을 직접 사용하지 않는 리튬 이온형 2차전지는²⁾ 일본을 중심으로 상품화가 이루어져 최근 휴대형 소형 전자기기 용도로서의 사용이 눈에 띄게 증가되고 있다.

리튬 2차전지용 Cathode 재료로 사용되는 대표적인 물질로는 α -NaFeO₂ 구조의³⁾ Layered Structure를 갖는 LiCoO₂, LiNiO₂ 등 산화물과, Spinel Structure를⁴⁾ 갖는 LiMn₂O₄ 등이 있다. 이중에서도 Spinel Structure를 갖는 LiMn₂O₄ 재료는 합성이 용이하고 재료비용이 저렴하다는 등의 장점으로 인하여 향후 리튬 2차전지용 전극재료로 가장 유력한 것으로 인정되어 많은 연

구가 이루어지고 있다.⁵⁻⁷⁾ 또한 LiMn₂O₄ 재료를 중심으로 한 Li-Mn-O계 산화물의 특성개선을 위하여 다른 천이금속으로 Mn의 일부를 치환한 다거나, Spinel 구조와 동일한 구조를 갖는 MnO₂ 산화물을 제조하여 사용하는 등 다양한 방법에 의한 개선연구가 활발히 이루어지고 있다. 특히 Spinel 결정구조를 가지며 Li Ion의 선택적 Intercalation 특성이 우수한 λ -MnO₂ 재료는 1981년 Hunter⁸⁾ 등에 의해 그 전기화학적 Intercalation 특성이 발표된 이래 많은 연구자들에 의해 실제 전지에 사용하기 위한 노력이 이루어지고 있다.

Spinel 결정구조를 갖는 LiMn₂O₄ 재료를 염산 등의 강산으로 처리하여 Li를 추출하면 Spinel의 결정구조는 변화되지 않으면서 Li만이 제거된 λ 형의 이산화망간이 형성된다⁹⁾ 것이 보고되어 있다. Spinel 구조의 Li-Mn 산화물로부터 제조

한 이산화망간은 기존의 EMD, CMD와는 전혀 다른 결정구조를 갖는다. 또한 λ 형의 이산화망간 재료는 Li Ion의 선택적 Intercalation특성이 우수하므로 최근 바닷물에 존재하는 Li을 추출, 정제하기 위한 재료로서 많은 연구가 이루어지고 있다.

본 연구에서는 이러한 λ -MnO₂ 재료를 제조, Li 2차전지용 전극재료로 사용하기 위한 Li Ion의 Intercalation 특성을 파악하여 실제 전극재료로서의 전기화학적 성능을 확인하고자 하였다.

2. 실험

2.1 λ -MnO₂ 재료의 합성 및 분석

λ -MnO₂ 재료를 만들기 위하여 우선 LiMn₂O₄ 재료를 합성한 후 LiMn₂O₄ Spinel 분말을 1N의 HNO₃ 용액에 침적, 상온에서 충분한 시간동안 Li이 추출되도록 유지시켰다. 이 침전물을 여과하여 잔류물을 증류수로 세척한뒤 120°C에서 진공건조시키는 방법을 사용하여 전극용 활물질 재료인 λ 상의 이산화망간을 제조하였다. 제조한 분말에 대한 결정구조 확인 및 격자상수 계산을 위하여 분말 X-선 회절분석을 실시하였다. 또한 1N의 HNO₃ 용액에서의 처리시간에 따른 제조 분말의 Li 잔존량을 확인하기 위하여 제조된 λ -MnO₂ 재료에 대한 원자흡광분석(AA Spectroscopy)을 실시하였다.

2.2 전극제조 및 특성평가

제조한 λ -MnO₂ 재료의 Li 2차전지용 전극활물질로서의 특성을 파악하고자 λ -MnO₂ 재료를 활물질로 사용하는 전극을 제조하였다. 전극을 제조하기 위하여 도전제로는 Carbon Black을, 결합제로는 PTFE 분말을 사용하였고, 도전제의 양을 변화시킨 전극을 제조하여 전극특성변화를 관찰하였다. 또한 제조한 전극에 대하여 충방전 전류밀도 변화에 따른 특성변화를 알아보았다.

전극제조는 상기 구성성분을 요구조건에 맞도

록 정확히 평량, 유발상에서 혼합하여 PTFE의 연신특성을 이용, 건식 가압성형 함으로써 얇은 Foil 형태로 만든후 직경 7mm의 크기의 원판형으로 절단하여 전극으로 사용하였다. 제조한 전극은 진공하에서 120°C의 온도로 24시간 건조시킨뒤 Ar 분위기의 불활성 기체로 충전된 Glove Box내로 투입, Test Cell을 제조하였다.

제조한 전극의 전기화학적 특성평가는 Half-Cell Test 방법을 이용하여 2전극 시험을 실시하였다. Test Cell은 Fig. 1과 같은 Swagelock 형태로 제작하여 사용하였고, 전극특성 평가를 위한 대극으로는 순수 Li 금속을 사용하였다. Separator로는 전해액 보유능력이 우수한 여과지를 사용하였고, 전해액은 Li 금속과의 반응성 등을 고려하여 비수용성 유기용매를 사용하였다. Li 2차전지는 사용하는 전해액에 따라 전지 특성에 상당한 특성변화를 나타낸다는 것이¹⁰⁾ 잘 알려져 있지만, 본 실험에서는 사용상의 편의 및 공정의 일관성을 위하여 일본 Mitsubishi Petrochemical 사의 1M LiClO₄가 용해된 PC (Propylene Carbonate)용액을 이용하였다.

전극특성 평가를 위한 Test Cell 내의 재료구성은 다음과 같이 표현할 수 있다.

(-)Sus//Li Metal//1M LiClO₄ in PC | Separator// λ -MnO₂ 전극//Sus (+)

이러한 Test Cell을 만들기 위한 조작 및 측정은 불활성 분위기가 유지되는 Glove Box 내에서 실시하였다.

제조한 λ -MnO₂ 재료의 전기화학적 평가방법의 일환으로 정전류 충방전시험을 실시하였고, 충방전시의 전류밀도를 변화시켜 전극특성의 변화를 관찰하였다. 충방전시 충전종지전압을 4V, 방전 종지전압을 2V로 하여 충방전을 반복하였고, 충전과 방전이 끝난후에는 30분간 휴지시간을 두어 전기화학적 안정을 취한뒤 다음동작을 계속 반복하도록 자동조절 하였다. 이때 사용한 충방전기로는 일본 Hokudo사의 C/D Unit HJ-201B를 이용하였고, 충방전 반복에 따른 수명

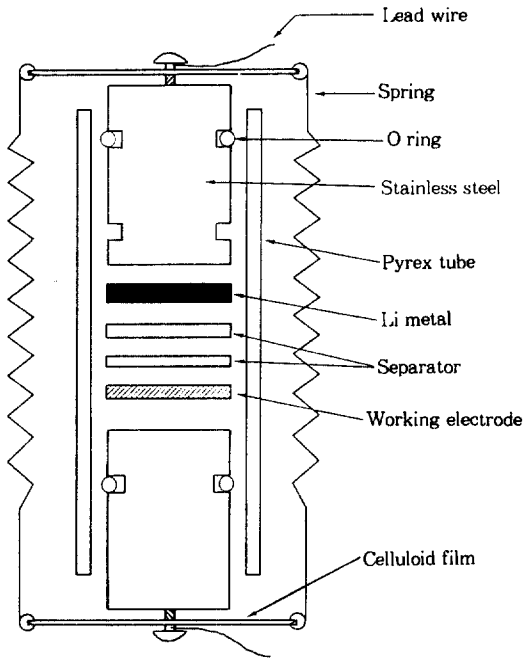


Fig. 1. Test cell for electrochemical characterization.

및 용량변화를 관찰하였다. 전극재료의 수명계산은 초기 방전용량의 60%에 도달하는 Cycle을 최종수명으로 정하였다. 이러한 전기화학적 특성평가를 통하여 제조한 λ -MnO₂ 재료의 기본적인 전기화학적 거동 및 전극 활물질로서의 특성을 관찰하여 실제 Li 2차전지용 전극재료로서의 이용가능성을 확인하고자 하였다.

3. 결 론

3.1 λ -MnO₂ 재료의 특성 분석

Spinel 결정구조의 LiMn₂O₄ 분말로부터 Li를 추출하여 제조한 λ -MnO₂ 분말에 대한 분말 X선 회절분석 결과를 추출전의 Spinel 상 LiMn₂O₄ 분말의 회절분석 결과와 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 Li 추출에 의한 결정구조의 변화는 전혀 없음을 알 수 있었다. 즉, Spinel 구조의 LiMn₂O₄와 동일한 구조를 갖는 새로운 망간 산화물이 형성되

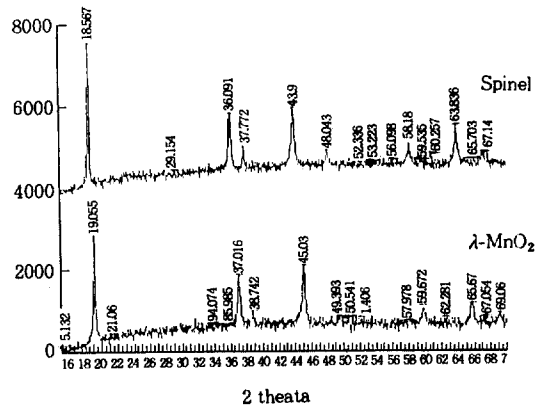


Fig. 2. XRD patterns of LiMn₂O₄ Spinel and produced λ -MnO₂.

었음을 알 수 있었다. 그러나 회절 Peak의 위치 이동 즉, 격자상수의 증가는 쉽게 확인할 수 있었다. 이것은 Mn을 중심으로 Layered Structure를 이루는 산소의 Octahedra 배위체의 Layer 사이에 삽입되어 있던 Li이 산처리에 의해 추출되면서 구조는 그대로 유지하며 Li에 의해 작용하던 층간 Attractive Force가 해소되어 층간격이 확장되어 결정구조의 팽창이 발생하기 때문이라고 생각된다. 정밀 X선 회절분석을 통한 Spinel 상 LiMn₂O₄ 분말과 λ -MnO₂ 분말의 결정 격자상수를 측정된 결과 LiMn₂O₄ 분말은 8.2418 Å인 반면 λ -MnO₂ 분말의 그것은 9.4306 Å으로 상당한 격자팽창이 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 이러한 격자내 층간의 거리증가는 Li의 Intercalation 거동에 있어 출발물질인 LiMn₂O₄ 재료와 상당한 차이가 있을 것으로 생각된다.

LiMn₂O₄ 분말로부터 Li를 추출하여 λ -MnO₂ 분말을 제조하는 과정에서 1N HNO₃ 용액에 침적시키는 시간에 따른 추출정도를 확인하기 위하여 침적시간을 변화시켜 제조한 λ -MnO₂ 분말을 염산에 용해시킨 용액과 Li의 표준농도 시료 용액에 대한 AA Flame Absorbance 비교를 통한 농도측정 방법으로 Fig. 3과 같은 침적시간에 따른 잔류 Li의 농도를 관찰할 수 있었다. 침적

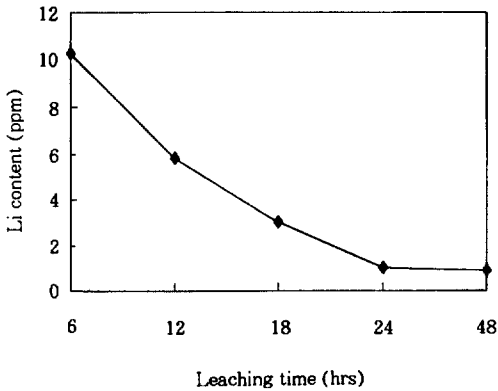


Fig. 3. Li contents of λ - MnO_2 at different leaching times.

시간 변화에 따른 잔류 Li량의 측정결과 24시간 이상 강산에 반응시킴으로써 완전한 Li 추출이 이루어짐을 알 수 있었고, 그때의 잔류 Li량은 3ppm 이하로 거의 존재하지 않음을 확인하였다. 즉 LiMn_2O_4 분말을 1N HNO_3 용액에 장시간 침적시키는 것만으로 간단히 λ - MnO_2 분말을 제조할 수 있어 대량생산에 적합하다고 판단된다.

3.2 제조전극의 특성평가

3.2.1 도전제의 영향

제조한 λ - MnO_2 분말을 이용하여 Li 2차전지용 전극으로서의 전기화학적 특성을 평가하는데 있어서 도전제의 혼합량에 따른 특성변화를 관찰하였다. λ - MnO_2 분말 자체는 전기전도성이 없는 부도체이므로 전극으로 사용하기 위하여는 Carbon Black 등의 도전제를 첨가하여 도전성을 부여해 주어야만 한다. 이때 첨가하는 도전제의 양을 10wt%와 20wt%로 변화시켜 만든 전극에 대한 충방전 반복을 통하여 Fig. 4와 같은 결과를 얻을 수 있었다. 그림에서와 같이 사용하는 도전제의 양에 따라 현저한 충방전 특성차가 나타남을 알 수 있다. 도전제를 10wt% 사용한 전극의 경우 충방전이 반복됨에 따라 용량특성이 급격히 저하되어 짧은 수명을 나타내었다. 반면 도전제를 20wt% 사용한 전극의 경우 초기 약 20회의

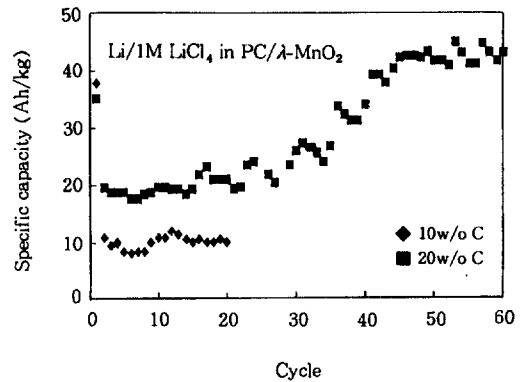


Fig. 4. Cyclic capacity of λ - MnO_2 electrode with carbon contents.

충방 전시에는 점차 저하되는 낮은 용량특성을 나타내지만 Cycle이 진행되면 초기 용량에 가까운 정도로 용량특성이 유지되어 100Cycle 이상 동작 가능한 것으로 나타났다. 충방전 초기에 용량이 감소되는 원인에 대하여는 아직 명확히 규명하지 못하였지만 LiMn_2O_4 분말로부터 Li를 추출하는 과정에서 형성된 λ - MnO_2 분말의 결정내 층간결합력이 변화되어 충방전에 의한 Li의 출입시 일부 Intercalation된 Li이 구조내에 고립되어 De-intercalation되지 못하고 고착되어 용량특성 저하의 원인으로 작용하기 때문이라 생각된다. 이러한 충방전 전반기의 지속적인 용량감소가 이루어진 후 다시 용량특성이 회복되는 현상은 본 실험에서 사용한 λ - MnO_2 분말 재료의 전기화학적 특성평가시 공통되게 나타나는 현상으로, 이 재료의 고유한 물성이 아닐까 생각된다. 이에 대한 규명은 차후 실험을 통하여 규명하고자 한다.

본 실험에서 도전제의 양을 변화시켜 λ - MnO_2 분말의 전극을 제조하는 경우 10wt% 정도의 도전제 첨가는 전극특성 발현에 전혀 도움이 되지 못하고 보다 많은 양의 도전제를 사용할 필요가 있음을 확인하였다. 그러나 20wt% 이상으로 과량 사용하는 경우에 전극의 도전특성은 향상되지만 이 자체가 전극반응에 참여하지 못하므로 결과적인 전극 활물질의 이용율을 감소시

키는 결과를 초래하여 실제 전지 제조시 체적에너지밀도를 저하시키는 원인이 된다. 따라서 적절한 도전체의 사용량을 조절할 필요가 있는 것으로 판단된다.

3.2.2 전류밀도의 영향

LiMn₂O₄ 분말로부터 Li을 추출하여 제조한 λ -MnO₂ 활물질을 전극재료로 성형하여 전기화학적 특성을 평가하는 방법의 일환으로 전류밀도를 달리하여 충방전시험을 실시, 그 용량특성을 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서와 같이 충방전 전류밀도가 증가할 수록 용량특성 및 Cycle 특성이 저하됨이 관찰되었다. 또한 충방전 전류밀도가 0.5mA/cm² 이상으로 높은 경우 급격한 특성저하가 나타나는데, 이는 활물질인 λ -MnO₂ 산화물의 낮은 전기전도성때문으로 생각되며, 이의 개선을 통한 전류밀도 향상이 이루어져야만 실제 Li 2차전지에 적용 가능할 것으로 생각된다. 충방전 전류밀도를 0.2 mA/cm² 로 한 경우에 가장 우수한 특성이 관찰되었는데 이는 재료 특성상 낮은 전류밀도에서는 전극재료내에 삽입되어 고착된 Li을 다시 Deintercalation 시키기 위한 Driving Force가 작아 Li의 출입 효율이 증가되기 때문으로 생각되며, 반대로 높은 전류밀도에서는 재료자체의 내부저항 증가에 의한 에너지 손실에 의해 충전 특성이 저하되기 때문이라고 여겨진다.

3.2.3 Li의 Intercalation 거동

λ -MnO₂ 산화물을 이용하여 제조한 전극의 충방전 반복시 구조내에 출입하는 Li의 거동을 Fig. 6에 나타내었다. 그림에 나타낸바와 같이 충방전 초기 4 Cycle동안의 Li 출입거동에서 사용하는 λ -MnO₂ 산화물 1mol당 0.5개의 Li이 활물질 구조내로 출입함을 알 수 있다. 이론적으로 망간 산화물은 1mol당 1개의 Li 이 출입할 수 있으므로 약 50%의 용량특성을 나타냄을 알 수 있다. 즉, 제조한 λ -MnO₂ 산화물은 전기화학적

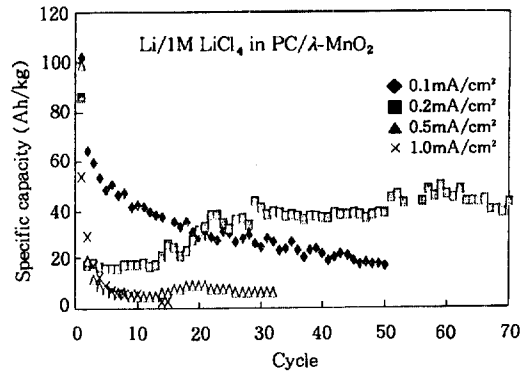


Fig. 5. Cyclic capacity of λ -MnO₂ at different current densities.

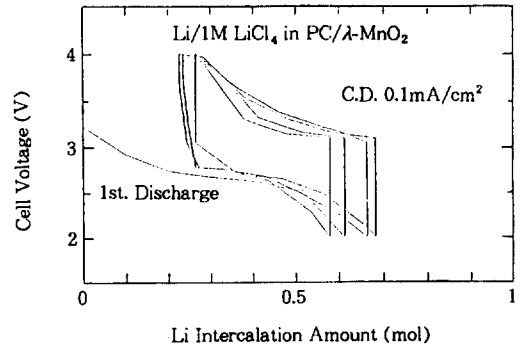


Fig. 6. Cyclic Li intercalation property of λ -MnO₂.

으로 LiMn₂O₄ Spinel 재료와 유사한 양의 Li 출입특성을 나타내는것으로 보아 Li 2차전지용 전극활물질로 충분한 가치가 있는것으로 판단된다.

또한 그림에서와 같이 충방전시의 전압변화곡선이 LiMn₂O₄ Spinel 재료와 달리 Step 거동이 현저히 줄어들고 어느정도 완만한 전압변화곡선을 가짐을 알 수 있다. 그러나 충방전이 반복되며 Li의 출입량이 점차 감소되는것으로 보아 수명특성은 좋지 않은 것으로 판단할 수 있다. 이는 앞서서도 설명한바와 같이 λ -MnO₂ 산화물의 결정구조가 팽창되어 있는 상태이므로 Li의 출입이 LiMn₂O₄ Spinel 재료보다 원활한 반면, Li 출입에 따른 구조파괴속도가 빠르기 때문에 일어나는 현상으로 생각된다.

4. 결 론

이상의 실험으로부터 λ - MnO_2 산화물의 제조 및 전극재료로서의 가능성을 검토해보았다. 보다 많은 실험을 통하여 규명해야 할 사항들이 많이 남아있지만 어느정도 사용가능성을 확인할 수 있었다. 당초 예상과는 달리 $LiMn_2O_4$ Spinel 재료에 비하여 낮은 용량특성을 나타내는 문제점이 발견되어 이의 해결이 우선적으로 이루어져야 할 것으로 생각된다. 반면 간단한 제조방법, 충방전 Cycle 특성등은 $LiMn_2O_4$ Spinel 재료에 뒤지지 않는 훌륭한 특성으로, 특히 방전시 $LiMn_2O_4$ Spinel 재료에서 발생하는 Step 방전특성을 억제하는 효과가 나타난 것으로 보아 이를 보다 효과적으로 이용하기 위한 방안의 연구가 이루어지면 충분히 실용화가 가능한 재료라 여겨진다. 앞으로도 Li 2차전지용 전극재료로 적용하기에 충분한 가능성이 있는 재료로 판단되어 향후 많은 연구가 이루어지기를 기대한다.

5. 참 고 문 헌

1. T. Nagaura and K. Tozawa, *Progress in Batteries and Solar Cells*, **9**, p. 209 (1990).
2. K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, and J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **15**, p. 783 (1980).
3. Y. Matsuda, 電池技術委員會, 資料 4-10 (1992).
4. D. Guyomard and J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, No. 4, p. 939 (1992).
5. S. Kano and M. Sato, *Solid State Ionics*, **79**, p. 215 (1995).
6. 岡田重人 ら, 新電池構想部會 討論會, 17th., p. 7 (1992).
7. M.H. Rossouw and M.M. Thackeray, *Mat. Res. Bull.*, vol. **26**, p. 463 (1991).
8. J.C. Hunter, *J. Solid State Chem.*, **39**, p. 142 (1981).
9. K. Ooi, Y. Miyai, S. Katoh, H. Maeda, and M. Abe, *Chemistry Letters*, p. 989 (1988).
10. D. Aurbach, et al, *J. Power Sources*, **54**, p. 76 (1995).