

LiMn₂O₄/SPE/Li Cell의 Composite Cathode 조성 및 온도에 따른 특성

이경희, 진봉수, 윤문수, 문성인, 김영록*, 선양국*, 김동원*
한국전기연구소 전지기술연구팀, *삼성종합기술원 삼성화학중앙연구소

Effect of Composite Cathode Composition and Temperature on Characteristics of LiMn₂O₄/SPE/Li Cell

Kyeong-Hee Lee, Bong-Soo Jin, Mun-Soo Yun, Seong-In Moon, Young-Roak Kim*, Yang-Kuk Sun*, Dong-Won Kim*

Battery Technology Team, Korea Electrotechnology Research Institute,

*Central Research Institute Chemical Technology, SAIT

Abstract

본 연구에서는 PAN-based SPE와 이를 사용하여 제조한 LiMn₂O₄ composite cathode의 조성에 따른 특성 및 composite cathode의 두께, 전류밀도, 온도에 따른 LiMn₂O₄/SPE/Li cell의 특성을 조사하였다. PAN-based SPE film과 LiMn₂O₄ composite cathode의 최적 조성은 각각 PAN(18.9m/o)-EC(40.0m/o)-PC(34.5m/o)-LiClO₄(6.6m/o)와 LiMn₂O₄(51wt%), Acetylene black (8wt%), SPE (41wt%) 이었으며, LiMn₂O₄/SPE/Li cell은 -20℃의 온도에서 ~110mAh/g의 방전용량을 나타내어 양호한 저온 특성을 보였다. LiMn₂O₄/SPE/Li cell의 방전용량은 전류밀도의 증가에 따라서 감소하며 0.2mA/cm²이하에서 약 130 mAh/g (at rt)이상의 용량을 가졌다.

1. 서론

고체고분자전해질은 전자전도도가 무시될 정도로 작고 그로 인한 자기방전율이 미소하며 전극과 전해질 물질간의 접촉성이 우수하고, 큰 면적의 박막제조가 가능한 장점을 가지고 있다. 그리고 고체고분자전해질은 유연성이 좋고 계면 접촉성이 우수하며 높은 에너지밀도를 갖기 때문에 대면적 박막 전지를 만들 수가 있다. 또한 가볍고 화학적으로 안정하며 제조공정이 간단하다. 고체고분자전해질에의 응용을 목적으로 하는 고분자 물질이 가져야

하는 특성은 전하운반체인 염을 해리할 수 있고, 분자의 유연성이 우수하여 염의 운반을 원활하게 하는 물질이어야 하는데, 이러한 물질로서 주로 PEO, PPO [poly(propylene oxide)] 등을 근간으로 하는 연구가 오랫동안 진행되어 왔다¹⁻⁶⁾. 이들 연구의 주된 내용은 분자구조의 설계를 통한 PEO의 결정성 파괴를 목적으로 유연한 사슬을 도입하거나 그래프트나 블록공중합체를 이용하는 방법의 개발이었다. 그러나 이러한 고체고분자 전해질은 그 전도도가 상온에서 10^{-5} S/cm 정도의 전도도를 나타내어 아직 응용단계에서 요구하는 $\sim 10^{-3}$ S/cm 정도의 전도도를 얻을 수 있는 물질은 많지 않다. 이에 따라 최근에는 고체고분자 전해질의 이온전도도를 향상시키기 위한 방법으로 고분자의 사슬을 유연하게 할뿐만 아니라 염을 해리하여 전하운반체로서의 기능을 가지는 가소제가 첨가된 고분자 전해질의 연구가 수행되고 있다. 이와 같이 plasticized 고분자 전해질은 상온에서 10^{-4} ~ 10^{-3} S/cm 정도의 높은 전도도를 나타내는 것으로 보고되고 있다⁷⁻¹⁰⁾. 지금까지 보고된 plasticized 고분자 전해질은 PEO와 PAN, PVC, PVDF, PMMA 등 상업적으로 많이 사용되는 고분자에 EC(ethylene carbonate), PC(propylene carbonate), γ -BL(γ -butyrolactone) 등의 높은 유전율상수를 가진 가소제를 첨가하는 시스템이다. 이들중 PAN은 1975년에 Reich와 Michaeli에 의해 최초로 전도도를 나타냄이 보고되었다. 또한 Watanabe 등은 dry PAN/Li salt mixture가 상온에서 2.1×10^{-4} S/cm의 전도도를 나타낸다고 보고하였으며, Abraham 등^{11,12)}은 PAN에 PC+EC/Li salt를 첨가함으로써 상온에서 10^{-3} S/cm의 전도도를 얻었다고 보고하였다. 이러한 plasticized 고분자 전해질은 기계적물성이 우수할 뿐만 아니라 높은 전도도를 지니고 있기 때문에 상업적 응용이 기대되고 있다. 그러나 이러한 연구들은 주로 SPE 자체에 대한 연구에 치중되어 있으며, 실전지로의 적용을 위한 data들은 상당히 부족한 편이다. 따라서 본 연구에서는 PAN-based SPE의 최적조성을 찾고 이를 사용하여 제조한 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{SPE}/\text{Li}$ cell의 composite cathode 조성, 전극두께, 온도 및 전류밀도 등에 따른 특성을 비교하였다.

2. 실험 방법

2.1 PAN-based SPE 제조

본 실험에 사용된 PAN-based SPE(이하 SPE)는 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 먼저 plasticizer 혼합용액(EC+PC or EC+ γ -BL, PAN에 대하여 750wt%)에 Li salt(PAN에 대하여 0.7wt%)를 용해시킨다. 이 용액에 PAN powder (Aldrich Co.)를 넣고 약 1시간정도 분산시킨 후 약 110°C로 가열하여

PAN을 plasticizer에 용해시키고 teflon coated plate에 casting하여 제조하였다. 이렇게 제조된 PAN-based SPE film은 투명하고 sticky한 특성을 가지며, 두께는 약 $120\mu\text{m}$ 였다. 최적의 SPE조성을 찾기 위하여 EC+PC 및 EC+ γ -BL system 은 plasticizer의 EC와 PC 또는 γ -BL의 weight비를 달리하여 제조하였다.

2.2 LiMn_2O_4 composite cathode 제조

LiMn_2O_4 composite cathode는 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 앞에서 제조한 SPE와 같은 조성으로 제조된 PAN powder혼합액에 LiMn_2O_4 (FMC Co.)와 conducting agent(acetylene black)를 정량하여 넣고 교반하였다. 이 상태의 slurry를 약 110°C 로 가열한 후 Al foil($25\mu\text{m}$)에 도포하고, 건조, pressing, cutting의 과정을 통하여 $5\text{cm} \times 4\text{cm}$ 의 전극을 제조하였다. 이 때 composite cathode 제조조건에 따른 특성을 비교하기 위하여 composite cathode의 LiMn_2O_4 와 SPE의 비율(LiMn_2O_4 : acetylene black : SPE = 56:8:36, 51:8:41, 46:8:46, 41:8:51 및 36:8:56), 전극의 두께($110\mu\text{m}$, $150\mu\text{m}$ 및 $190\mu\text{m}$) 등을 달리하여 제조하였다.

2.3 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{SPE}/\text{Li}$ cell의 제조

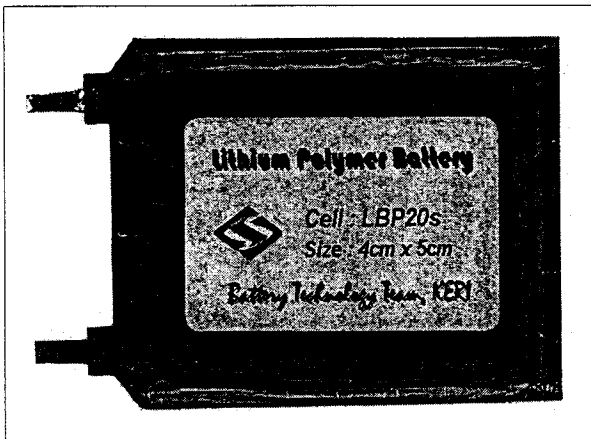


Photo 1. Film type $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{SPE}/\text{Li}$ cell.

Photo 1에 본 실험에서 제조한 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{SPE}/\text{Li}$ cell($\sim 25\text{mAh}/\text{cell}$)을 나타내었다. 이 cell은 cathode로 LiMn_2O_4 composite cathode, anode로 Li foil(FMC Co.)를 사용하였으며, 앞에서 제조한 SPE film의 양면에 cathode와 anode를 laminating한 후 blue bag으로 vacuum sealing하여 제조하였다.

2.4 전도도 측정 및 충방전시험

SPE의 이온전도도는 AC-Impedance 측정법(IM6 impedance measurement system, Zahner Elektrik Co.)을 사용하여 측정하였다. SPE자체의 이온전도도

는 stainless steel plate(SUS)를 사용한 blocking electrode system (SUS/SPE/SUS)으로 측정하였으며, SPE와 Li 표면과의 계면저항은 non-blocking electrode system(Li/SPE/Li)을 사용하였다. 또한 온도에 따른 이온전도도의 변화를 -30℃~50℃ 범위에서 측정하였다.

LiMn₂O₄/SPE/Li cell의 충방전특성은 정전류·정전압충방전시험기(Maccor Co.)를 사용하여 3.0V~4.3V 전위영역에서 온도 및 방전전류밀도 등에 따라 비교하였다. 이 때 전류밀도에 따른 특성실험은 정전류·정전압충전 후 전류밀도에 따른 정전류방전을 행하였으며, 기타 실험은 정전류 충방전(0.08mA/cm²)으로 행하였다. 또한 온도특성실험 이외의 모든 실험은 실온에서 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 SPE의 이온전도도 특성

Fig. 1은 조성을 달리하여 제조한 SPE에 대하여 blocking electrode를 이용하여 측정한 ionic conductivity를 EC의 함량에 따라서 plot한 것이다. SPE의 이

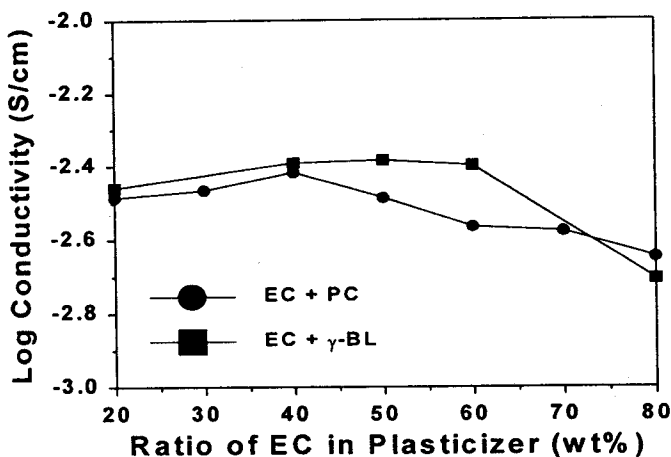


Fig. 1 Ionic conductivity changes of SPE with the kinds and compositions of plasticizer.

온 전도도는 EC+PC system에서는 가소제중의 EC의 함량이 40wt%, EC+γ-BL system에서는 EC의 함량이 40~60wt%의 범위에서 가장 높은 값을 나타

내며, 이보다 적거나 많은 비율에서는 이온전도도가 감소하는 것을 알 수 있다. 가소제중 EC의 함량이 낮은 경우에는 PC(또는 γ -BL)가 EC에 비하여 낮은 유전율값을 가지기 때문에 가소제내의 Li ion 해리정도가 적어지고 따라서 Li ion의 carrier수가 적어지기 때문에 이온전도도를 감소시키는 것으로 보인다. 반대로 EC의 함량이 40wt%이상인 경우는 가소제의 viscosity가 증가하고 Li ion의 carrier의 수가 지나치게 많아지기 때문에 이온의 이동이 방해 를 받아서 이온전도도가 감소한다고 할 수 있다. 결국 이러한 carrier수와 mobility가 적절히 조화된 상태에서 이온전도도값이 가장 높게 나타나는 것이다. 이상의 실험에서 나타난 각 system에서의 최적의 이온전도도를 나타내는 SPE의 조성은 table 1과 같다.

Table 1 Optimized Composition of SPEs

Plasticizer System	Composition of SPE
EC + PC	PAN(18.9m/o)-EC(40.0m/o)-PC(34.5m/o)-LiClO ₄ (6.6m/o)
EC + γ -BL	PAN(16.9m/o)-EC(38.2m/o)- γ -BL(39.0m/o)-LiClO ₄ (5.9m/o)

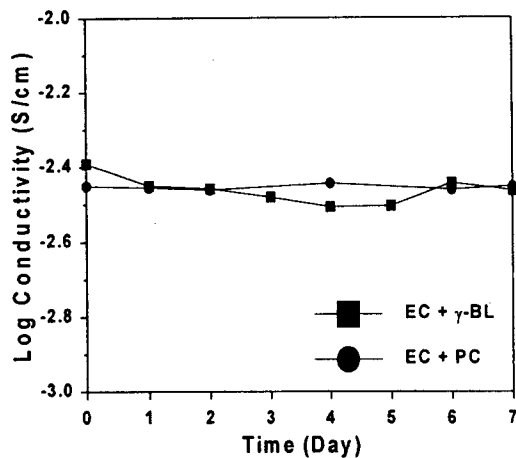


Fig. 2 Change of ionic conductivity of various SPEs with time.

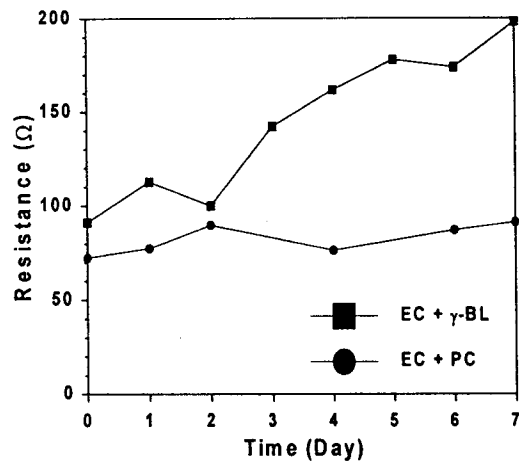
Fig. 3 Change of Interface resistance of Li/SPE/Li cells with time.
- Area : 2cm x 2cm

Table 1의 조성으로 제조한 각 SPE의 이온전도도와 Li/SPE간의 계면저항의

시간에 따른 변화를 fig. 2와 fig. 3에 나타내었다. Fig. 2에 나타난 시간에 따른 SPE의 이온전도도의 변화를 비교해보면 2가지조성에서 모두 시간에 무관하게 일정한 값을 유지하는 것을 볼 수 있다. 반면에 Li과 SPE간의 계면 저항값은 SPE의 조성에 따라서 다른 특성을 가지는 것을 볼 수 있다. EC+PC system에서는 어느 정도 증가하다가 일정한 값을 유지하는 반면에 EC+ γ -BL system의 경우는 시간경과에 따라서 계속적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 Li과 plasticizer내의 γ -BL이 반응하여 Li 표면에 계속적으로 산화막을 형성하기 때문인 것으로 보이며, 이러한 계면저항의 증가는 결국 cell구성시 cell의 저항을 증가시키게 되므로 LPB에 적용은 부적절하다고 할 수 있으며, 이후 제조된 SPE는 모두 EC+PC system으로 제조하였다.

Fig. 4에 EC+PC system으로 제조한 SPE의 온도에 따른 이온전도도 변화를 나타내었다. 그림에서 보면 SPE의 이온전도도는 온도가 낮아짐에 따라서 감소하여 -10°C 이하에서는 10^{-3}S/cm 이하로 감소하였다. 또한 이온전도도는 저온으로 갈수록 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있다.

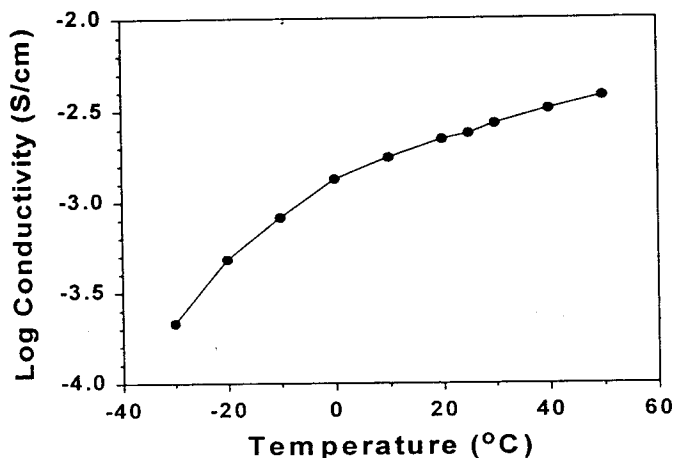


Fig. 4 Ionic conductivity changes of SPE with temperature.

3.2 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{SPE}/\text{Li}$ cell의 특성

Fig. 5에 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{SPE}/\text{Li}$ cell의 충방전곡선을 나타내었다. $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{SPE}/\text{Li}$ cell은 약 4V의 평균방전전압을 나타내며, 전형적으로 2개의 plateau를 가진다. 이는 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ cell의 4V영역 충방전시 $0.1 < x \leq 1$ 의 범위에서 변화하게 되는데, 이때 $x \approx 0.5$ 부근에서 spinel구조의 tetrahedral A-site에 배열된 Li ion의 intercalation/deintercalation이 일어나기 때문이다.

Fig. 6에 composite cathode의 conducting agent의 비율(8wt%)은 일정하게 하고 LiMn_2O_4 와 SPE의 비를 달리하여 제조한 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{PAN}/\text{Li}$ cell의 방전용량을 전극부피당 용량(Ah/l) 및 활물질중량당 용량(mAh/g)에 대하여 도시하였다. Fig. 6에서 보면 활물질중량당 용량은 LiMn_2O_4 가 46wt%인 경우에 가장 크게 나타났으나 타 조성에서도 큰 차이는 나타나지 않는다. 하지만, 전극부피당 용량에서는 LiMn_2O_4 가 51wt%인 경우에 가장 컸으며, 이보다 LiMn_2O_4

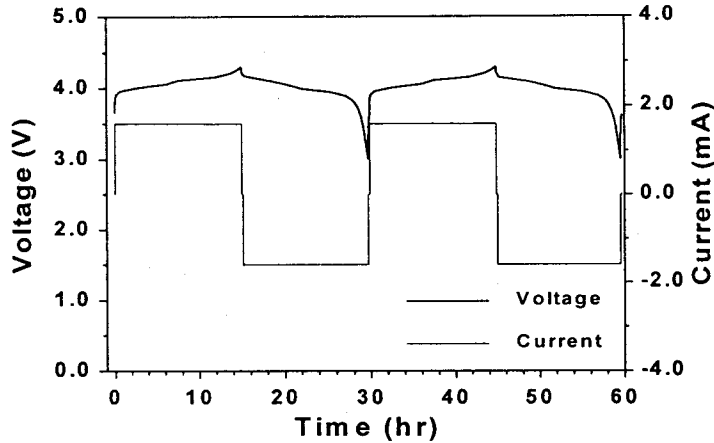


Fig. 5 Charge/discharge curve of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{SPE}/\text{Li}$ cell

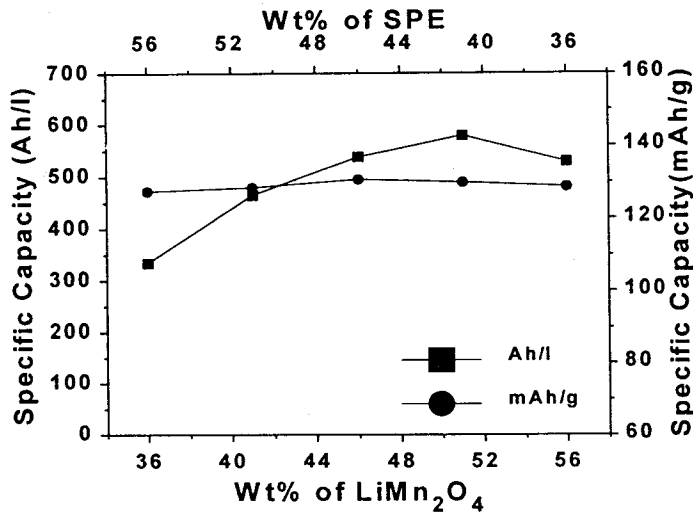


Fig. 6 Discharge characteristics of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{SPE}/\text{Li}$ cells with compositions of composite cathode.

의 비율이 크거나 작은 경우에는 그 값이 감소하였다. 이는 51wt% 이상 LiMn_2O_4 이 사용된 경우에는 상대적으로 SPE의 비율이 감소하여 전극의 저항이 증가하기 때문에 용량이 감소하는 것이고, 반대로 51wt% 이하로 사용된 경우에는 SPE의 비율이 증가하여 전극의 저항은 감소하지만 SPE의 밀도가 LiMn_2O_4 에 비하여 상당히 작기 때문에 전극의 부피가 크게 증가하게 되므로 이에 따라 단위부피당 용량이 감소하게 되는 것이다. 전극의 부피 증가는 결국 전지의 부피 증가를 초래하므로, 제한된 부피에서 최대의 용량을 나타내야 하는 전지의 특성상 최소 부피에서 최대 특성을 나타내는 LiMn_2O_4 (51wt%), Acetylene black(8wt%), SPE (41wt%)의 조성이 최적의 composite cathode 조성이라고 할 수 있다. 따라서 이후의 모든 composite cathode는 상기 조성으로 제조하였다.

전극의 제조시 두께를 두껍게 하면 단위면적당 활물질의 양이 증가하여 전지의 용량은 증가하게 되지만, Li ion과 전자의 이동 경로와 길어지기 때문에 전극의 저항은 커지게 된다. 따라서 어느 정도 이상 두껍게 제조하면 전극의 심층부에서는 활물질의 불완전충방전이 반복되고 이는 전지용량 및 출력의 저하로 나타나게 된다. 따라서 적절한 두께로 전극을 제조하여야 전지의 성능을 향상시킬 수 있다. Fig. 7에 동일 조성에서 전극의 두께만을 달리 하였을 때의 방전용량을 비교하였다. Fig. 7에서 보면 전극의 두께가 두꺼워짐에 따라서 방전용량이 감소하였으며, $110\mu\text{m}$ 와 $150\mu\text{m}$ 일 때에 비하여 $190\mu\text{m}$ 인 경우에 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이는 전극의 두께가 어느 정도 이상 두꺼워지면 전극저항이 증가하여 전극 심층부의 활물질은 불완전 방전을 하므로 전지의 용량을 저하시키게 되는 것이다. 따라서 전극의 두께는 $150\mu\text{m}$ 이내로 제작하여야 전지의 용량 및 출력을 향상시킬 수 있다고 하겠다.

Fig. 8에 온도에 따른 전지의 방전용량의 변화를 도시하였다. -20°C ~ 50°C 의 영역에 걸쳐서 실험을 행하였는데, 온도의 상승에 따라서 방전용량도 증가하였으며, 특히 50°C 에서는 거의 이론용량에 가까운 방전용량을 나타내었다. 저온에서의 방전용량은 온도가 낮아짐에 따라서 감소하기는 하지만 -20°C 에서도 약 110mAh/g (utilization of LiMn_2O_4 : ~74%)의 방전용량을 나타냄으로써 상온(25°C)에서의 방전용량(~ 130mAh/g)과 비교할 때 상당히 양호한 값이라고 할 수 있다. 이러한 온도에 따른 방전용량의 감소는 SPE와 composite cathode의 이온전도도의 감소에 의한 것으로 이온전도도의 감소가 cell의 저항을 증가시킴에 따라 용량이 감소하는 것이다. 따라서 SPE의 저온에서의 이온전도도를 향상시킨다면 전지의 온도에 따른 용량변화를 감소시킬 수 있을 것이다.

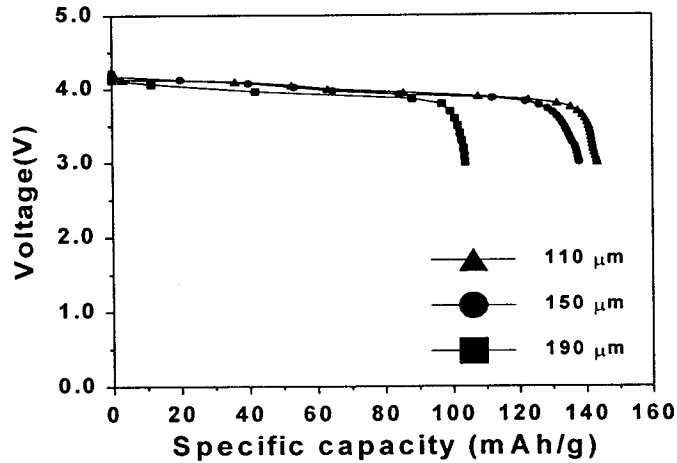


Fig. 7 Discharge characteristics of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{SPE}/\text{Li}$ cells with thickness of composite cathode.

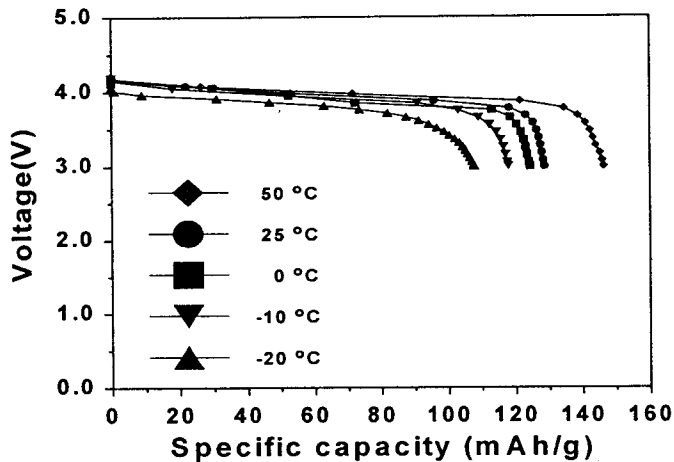


Fig. 8 Discharge characteristics of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{SPE}/\text{Li}$ cell with temperature.

다음으로는 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{SPE}/\text{Li}$ cell의 방전전류밀도에 따른 특성을 비교하였다. 이때 각 cell의 충전은 fig. 9에서와 같이 모두 4.3V까지 정전류충전 ($0.1\text{mA}/\text{cm}^2$)을 시키고 4.3V에서 전류밀도가 $0.04\text{mA}/\text{cm}^2$ 이 될 때까지 정전압 충전을 행하였으며, 방전은 $0.05\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 0.25\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 정전류방전으로 행하였다. 방전전류밀도에 따른 방전용량을 fig. 10에 나타내었다. Fig.

10에서 보면 방전전류밀도가 증가함에 따라서 방전용량이 감소하는 것을 볼 수 있다. 방전용량의 감소는 전류밀도가 0.2mA/cm^2 까지는 일정한 비율로 감소하였으나, 0.25mA/cm^2 에서는 감소율이 다소 급격하게 나타났다. 전류밀도의 증가에 따른 방전용량의 감소는 IR drop의 증가로 인하여 전극의 불완전 방전이 일어나기 때문이며, 0.25mA/cm^2 에서는 Li ion의 확산속도한계에 의한 저항증가로 인하여 방전용량의 급격한 감소가 나타나는 것으로 볼 수 있다. 이러한 전류밀도에 따른 용량감소 특성은 composite cathode의 저항을 줄이거나 두께를 얇게 제조함으로써 향상시킬 수 있을 것이다.

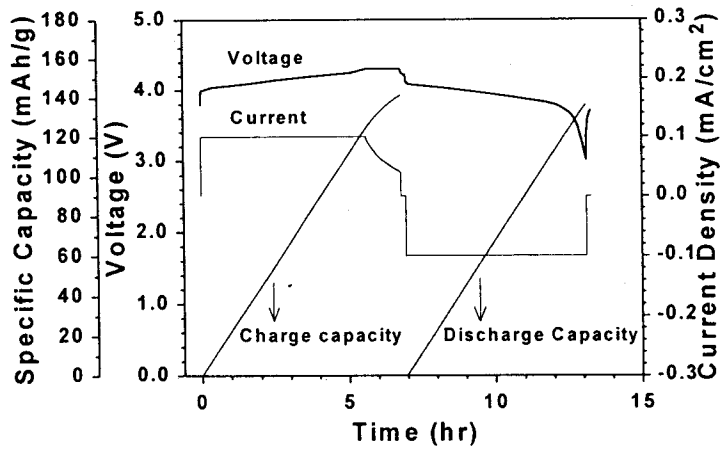


Fig. 9 Charge/discharge curve of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{SPE}/\text{Li}$ cell

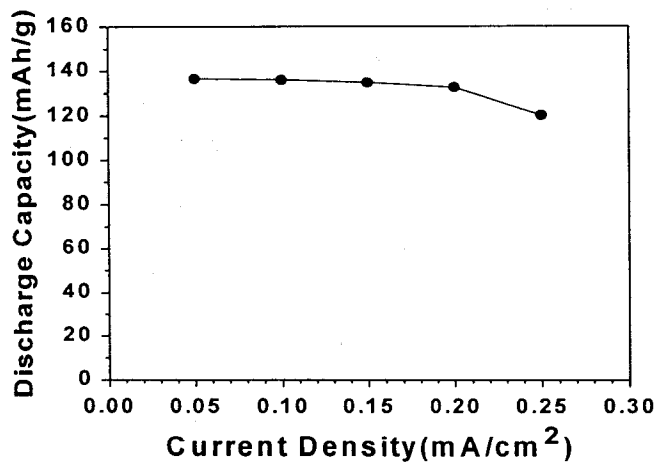


Fig. 10 Rate capability of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{PAN-based SPE}/\text{Li}$ cell

4. 결론

이상의 실험을 통하여 PAN-based SPE 및 composite cathode의 조성, 두께, 온도, 및 전류밀도에 따른 특성을 조사한 결과 SPE film의 최적 조성은 PAN (18.9m/o)-EC(40.0m/o)-PC(34.5m/o)-LiClO₄(6.6m/o) 이었으며, LiMn₂O₄ composite cathode는 LiMn₂O₄(51wt%), Acetylene black(8wt%), SPE(41wt%)의 조성에서 최적의 특성을 나타내었다. 전극의 두께는 150 μ m 이하로 제조하여야 양호한 특성을 얻을 수 있었다. 또한 LiMn₂O₄/SPE/Li cell은 -20 $^{\circ}$ C에서도 ~110mAh/g이상의 방전용량을 나타내었으며, 실온에서의 방전용량은 전류밀도에 따라서 감소하지만 0.2mA/cm² 이하에서 약 130mAh/g이상의 용량을 가졌다.

Acknowledgement

본 연구는 통상산업부에서 시행한 에너지절약기술개발 사업의 기술개발결과의 일부입니다.

참 고 문 헌

1. M. A. Ratner and D. F. Shriver, *Chem. Rev.*, **88**, 109, 1988.
2. D. G. H. Ballard, P. Cheshire, T.S. Mann, and J. E. Przeworski, *Macromolecules*, **23**, 1256, 1990.
3. C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. B. Armand, J. M. Chabagno and P. Rigaud, *Solid State Ionics*, **11**, 91, 1983.
4. M. Watanabe, M. Togo, K. Sanui, N. Ogata, T. Kobayashi and Z. Ohtaki, *Macromolecules*, **17**, 2908, 1984.
5. Caroline S. Harris, Mark A. Ratner and Duward F. Shriver, *Macromolecules*, **20**, 1778, 1987.
6. M. Watanabe, M. Rikukawa, K. Sanui, N. Ogata, H. Kato, T. Kobayshi and Z. Ohtaki, *Macromolecules*, **17**, 2920, 1984.
7. W. Wiczorek, K. Such , J. Przulski and Z. Florianczyk, *Synthetic Metals*, **45**, 373, 1991.
8. I. E. Kelly, J. R. Owen and B. C. H. Steele, *J. Power Sources*, **14**, 13, 1985.
9. K. M. Abraham and M. Alamgir, *J. Electrochem. Soc.*, **137**(5), 1658, 1990.

10. G. G. Cameron, M. D. Ingram and K. Sarmouk, *Eur. Polym. J.*, **26**(10), 1097. 1990.
11. K. M. Abraham and M. Alamgir, *Chem. Mater.*, **3**, 339, 1991.
12. J. S. Lundsgaard, S. Yde-Andersen, R. Koksang, D. R. Shackle, R. A. Austin and D. Fateaux, in "*Second International Symposium on Polymer Electrolytes*", B. Scrosati Ed., Elsevier Applied Science, London, 395, 1990.