

Fe 치환이 LiMn₂O₄ 정극 활물질의 충전 특성 에 미치는 영향

Effect of substituted-Fe for the charge-discharge behavior of LiMn₂O₄ cathode materials

정인성*, 김민성*, 구할본*, 손명모**, 이현수**

(In-Seong Jeong*, Min-Sung Kim*, Hal-Bon Gu*, Myung-Mo Son**, Heon-Su Lee**)

Abstract

Spinel phase LiFe_yMn_{2-y}O₄ samples are synthesized by calcining a LiOH·H₂O, MnO₂ and Fe₂O₃ mixture at 800°C for 36h in air. preparing LiFe_yMn_{2-y}O₄ showed spinel phase with cubic phase. The ununiform distortion of the crystallite of the spinel LiFe_yMn_{2-y}O₄ was more stable than that of the pure LiMn₂O₄. In addition, the charge-discharge capacity of the substituted spinels was more high and stable than that of the pure. The discharge capacity of the cathode for the Li/LiFe_{0.1}Mn_{1.9}O₄ cell at the first cycle and at the 70th cycle was about 113 and 90mAh/g, respectively. This cell capacity was retained about 82% of the first cycle after 70th cycle. Impedance profile of this cell was more stable than that pure. The resistance, the capacitance and chemical diffusion coefficients of lithium ion showed approximately 80Ω, 36133.8μF, 1.4×10⁻⁸ cm²s⁻¹, respectively.

Key word(중요 용어) : LiMn₂O₄, LiFe_yMn_{2-y}O₄, charge-discharge, AC impedance

1. 서 론

정극으로서 intercalation 혼합물을 사용한 리튬 이온 전지는 오랫동안 연구되어 왔다. 정극 활물질로 사용되는 intercalation 혼합물중, spinel형 LiMn₂O₄는 LiCoO₂나 LiNiO₂에 비하여 가격이 싼 뿐만 아니라 높은 전지 전압, 폭넓은 동작 온도 등에서 잇점을 가지고 있다. 그러나, LiMn₂O₄는 낮은 충전 용량을 나타내고, 싸이클이 진행되는 동안 계속적인 용량 감소가 발생한다. 이러한 용량 감소의 원인은 명확하진 않지만, 전해액과 정극 사이의 반응, 방전 상태에서 Jahn-Teller distortion에 의한 구조적 변형, 불균형적인 반응에 의한 Mn의 용해 등이 용량 감소의 원인으로 분석되고 있다. 많은 연구자들은 LiMn₂O₄의 싸이클 특성을 높이기 위하여 금속 양이온을 치환한 LiM_yMn_{2-y}O (M = Cr, Co, Ti)을 제조하고, 전기화학적 특성을 조사하였다. Thackeray 및 Hosoya[1] 등의 연구 그룹들은 Mn 대신에 다른 금속 양이온을 치환함으로써 MO₆ 팔

면체의 M-O 결합이 강해져서 싸이클 특성이 향상되었다고 보고하였다.

spinel LiMn₂O₄에서, Li 이온은 tetrahedral (8a), Mn 이온은 octahedral (16d) 그리고 O²⁻ 이온은 octahedral (32e) 자리를 차지하고 있다. tetrahedral 자리와 빈공간 octahedral 자리는 면을 공유하면서 3차원의 빈공간을 만들게 되고, 그 공간을 통해서 Li 이온이 intercalation/deintercalation하게 된다.

본 연구에서는 LiMn₂O₄의 충전 특성을 향상시키기 위하여 LiFe_yMn_{2-y}O₄를 제조하고, Fe 치환에 따른 결정 구조의 변화나 전기화학적 특성의 변화에 대해 조사하고, 충전 특성 에 미치는 영향에 대하여 알아 보았다.

2. 시료제조 및 실험방법

2-1. LiFe_yMn_{2-y}O₄의 제조

본 연구에서 사용한 정극 활물질 LiFe_yMn_{2-y}O₄는 LiOH·H₂O(98%, Aldrich), MnO₂(90%, Aldrich) 그리고 Fe₂O₃(99.998%, Aldrich)를 각각의 몰 비에 따라 에탄올 중에서 5시간 혼합하고, 100°C로 1시간 진공 건조한 후 800°C에서 36시간 열처리하였다. 열처리된 각각의 LiFe_yMn_{2-y}O₄ 시료를 Quartz 유발에서

* : 전남대학교 전기공학과
(광주광역시 북구 용봉동 300)
E-mail: u9698014@chonnam.chonnam.ac.kr
** : 대구공업대학 세라믹공학과

미세하게 분쇄하여, 분체 325mesh에 통과시켰다. 이 때 분말의 입사경은 44 μ m이하였다.

2-2. 전극의 제조

전극 제조는 80wt%의 정극 활물질, 도전재인 sp-270 15wt%와 N-methylpyrrolidone (NMP)용매에 녹인 5wt%의 polyvinylidene fluoride(PVDF) 결합제를 균일하게 혼합한 다음, 가로 세로 각각 2cm의 Al foil에 도포하고, 10시간 동안 100 $^{\circ}$ C로 진공 건조하여 제조하였다. 대향 전극은 Li 금속을 사용하였으며, 대향 전극의 면적은 2.5cm x 2.5cm로 하여 전지 성능이 정극에 의해 결정되도록 하였다. 전해액으로는 propylene carbonate(PC) 용매에 1M LiClO₄ 전해질을 용해시킨 전해액(Merck, Co.)을 사용하였다.

2-3. 정극 활물질들의 결정구조

정극 제조에 사용된 각각의 LiFe_yMn_{2-y}O₄ 정극 활물질들을 Rigaku사의 Dmax/1200 X-선 회절 분석기를 사용하여 결정 구조를 분석하였다. 이 때 측정 조건으로 주사범위($=2\theta$)는 5 $^{\circ}$ ~70 $^{\circ}$ 였고, 주사 속도는 2 $^{\circ}$ /min이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화시킨 CuK α_1 (1.5405 \AA)선이였다. 또한, 정극 활물질들의 불균일도는 X-선 회절 분석을 통하여 얻어졌다.

2-4. 전기화학적 특성 실험

LiFe_yMn_{2-y}O₄ 정극 활물질의 전기화학적 특성 측정을 위해 아르곤 분위기의 glove box내에서 구성한 LiFe_yMn_{2-y}O₄/Li cell에 대해 Zahner Elektrik사의 IM6 Impedance Measurement System를 이용하여 AC 임피던스를 측정하였으며, 이때 주파수 범위는 5mHz ~ 2MHz이었고, 진폭은 10mV이었다. 그리고, 4.3V ~ 3V 범위에서 0.1mA/cm²의 전류밀도로 충방전 특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 정극 활물질의 결정구조 분석

그림 1은 순수한 LiMn₂O₄에서 Mn 대신에 Fe를 치환시켜 제조한 LiFe_yMn_{2-y}O₄ 정극 활물질에 대해 결정구조를 분석하기 위하여 측정한 X-선 회절 패턴의 결과를 보이고 있다. 제조된 정극 활물질 예전 [2,3]에 보고된 다른 치환 물질들과 같이 cubic 형상을 기초로한 spinel 구조가 형성되었음을 알 수 있었다. 또한, spinel 구조 이외의 피크는 보이지 않아 결정 구조 성장이 잘 된 것으로 판단되었다. 치환된 정극 활물질들은 단일 spinel 형상이 잘 형성되고,

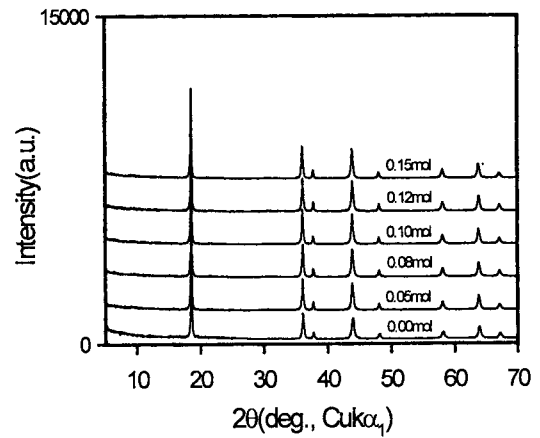


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of LiFe_yMn_{2-y}O₄ powder.

구조적으로 안정되어 전기화학적으로 안정된 특성을 나타낼 것으로 판단되었다.

표 1은 그림 1의 X-선 회절 패턴에서 분석된 Li 치환량에 따른 격자 상수의 변화를 나타내고 있다. 격자 상수는 Li가 치환되지 않은 순수한 LiMn₂O₄에서는 8.2420[\AA] 을 보이고, Fe의 치환량이 변화하여도 격자 상수는 큰 변화 없이 거의 일정하고, 0.1몰 이상 치환하였을 때, 8.2456[\AA]으로 약간의 증가하는 것을 보이고 있다. 이러한 현상은 예전[2,3]에 보고된 결과들과는 다른 것으로 Fe 양이온의 이온 반경이 다른 금속 양이온과 다르기 때문에 나타나는 현상으로 판단된다.

그림 2는 Fe가 치환된 LiFe_yMn_{2-y}O₄ 정극 활물질들에 대하여 (111)면과 (222)면에 의해 분석된 결정

Table 1. Dependence of the lattice parameter *a* for LiFe_yMn_{2-y}O₄.

LiFe _y Mn _{2-y} O ₄	<i>a</i> (\AA)
y=0.00	8.2420
y=0.05	8.2420
y=0.08	8.2420
y=0.10	8.2456
y=0.12	8.2456
y=0.15	8.2456

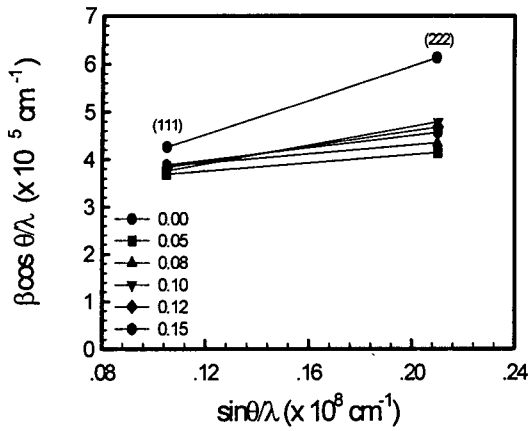


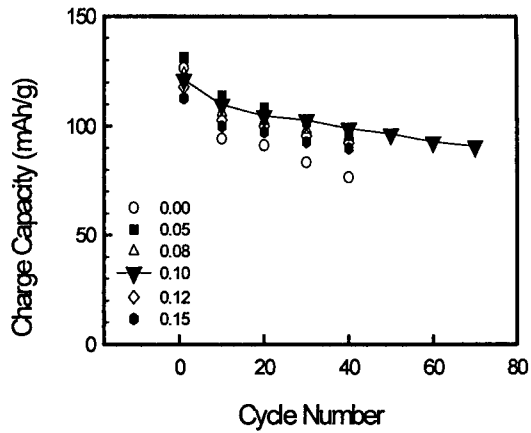
Fig. 2. Ununiform distortion of $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$.

자 크기를 기준으로 구한 결정자의 불균일도(결정의 불완전성)를 나타내고 있다. 그림에서 (111)면과 (222)면을 잇는 직선의 기울기가 불균일도를 나타낸다. Fe가 치환된 정극 활물질들은 순수한 LiMn_2O_4 정극 활물질에 비하여 낮은 기울기를 나타내고 있다. 이것은 예전에 보고된 것들과 비슷한 경향을 보이는 것으로 Fe가 치환된 정극 활물질들이 순수한 LiMn_2O_4 정극 활물질에 비하여 구조적으로 안정하다는 것을 나타내고 있으며, Fe가 치환된 정극 활물질이 순수한 LiMn_2O_4 정극 활물질에 비해 구조적으로 안정하여 충방전 특성도 안정할 것으로 판단된다. 그림 1과 그림 2를 종합해 볼 때, Fe가 치환된 $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 정극 활물질들은 단일 형상 spinel 구조가 잘 형성되었고, (111)면과 (222)면에 의해 분석된 결정자 크기를 구한 불균일도에서도 안정된 특성을 나타내 전기화학적 특성, 특히 충방전 특성이 안정할 것으로 판단되었다.

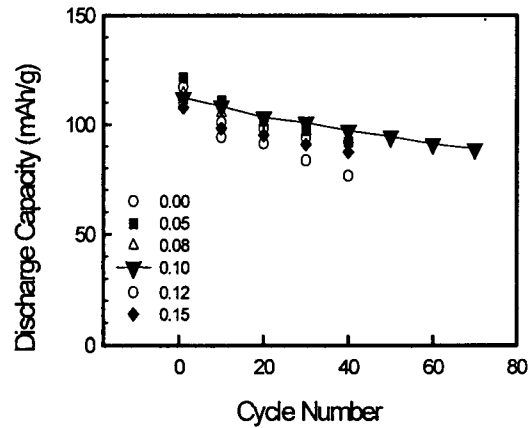
3-2. $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4/\text{Li}$ Cell의 충방전 특성 및 AC

임피던스 특성

그림 3 (a), (b)는 $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 정극 활물질들의 충방전 특성을 알아보기 위하여 glove box에서 $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4/\text{Li}$ cell을 구성하여 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 1M LiClO_4/PC 전해액에서 충방전을 행하였을 때의 충방전 용량을 나타내고 있다. 다른 금속 양이온 치환 정극 활물질들과 같이 $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 에서 y값이 증가함에 따라 초기 충방전 용량이 점점 감소하는 경향을 나타내었다. $\text{LiFe}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 정극 활물질은 첫 번째 사이클의 충방전 용량은 120~110mAh/g으로 LiMn_2O_4 와 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 정극 활



(a)

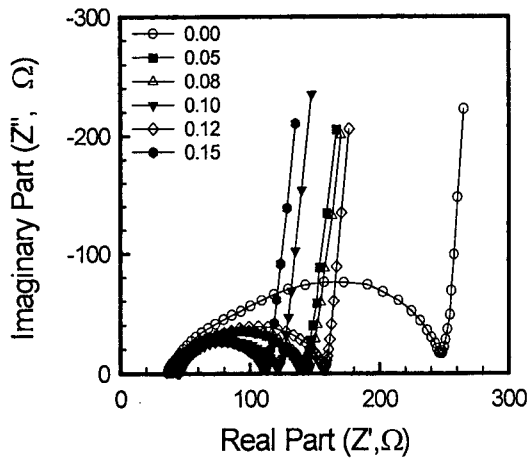


(b)

Fig. 3. Charge/discharge capacity of $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$.
(current density: $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$, potential range: 3.0V~4.3V)

(a) charge capacity (b) discharge capacity

물질에 비하여 낮은 충방전 용량을 나타냈지만, 70 번째 사이클 이후에는 90mAh/g 정도의 충방전 용량을 나타내며, 본 실험에서 제조한 정극 활물질중 가장 우수한 사이클 안정성을 나타내었다. 70번째 사이클은 첫 번째 사이클의 82% 정도의 용량을 유지하였다. $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 와 $\text{LiFe}_{0.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 정극 활물질들은 $\text{LiFe}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 보다 낮은 충방전 용량을 보이며, 첫 번째 사이클에서 110mAh/g, 40번째 사이클에서 88~85mAh/g 정도의 용량을 나타내었다. 이러한 충방전 특성은 결정 구조 분석 및 불균일도 분석에서 판단된 것처럼 Fe 치환된 정극 활물질들



(a)

	Rs	Rct	Cs	Ls	D
0.00몰	35.Ω	205.Ω	93272.4μF	23.5 μ H	2.2 × 10 ⁻⁹
0.05몰	38.Ω	100.Ω	63806.1μF	11.8 μ H	5.5 × 10 ⁻⁸
0.08몰	38.Ω	105.Ω	69921.9μF	11.3 μ H	1.3 × 10 ⁻⁸
0.1몰	37.Ω	80.Ω	36133.8μF	10.0 μ H	1.4 × 10 ⁻⁸
0.12몰	38.Ω	110.Ω	73054.7μF	11.6 μ H	1.6 × 10 ⁻⁸
0.15몰	37.Ω	75.Ω	49760.5μF	12.3 μ H	1.8 × 10 ⁻⁸

(b)

Fig. 4. AC Impedance of LiFe_yMn_{2-y}O₄

before charge and discharge.

(a) Impedance spectrum

(b) change of Impedance value

이 순수한 정극 활물질에 비하여 구조적으로 안정하고, Fe가 0.1몰 이상 치환되면 구조적인 변화 없이 충방전 용량 및 사이클 안정성에 중요한 역할을 하는 Mn³⁺의 감소로 인하여 초기의 충방전 용량이 감소하기 때문으로 판단되었다.

그림 4의 (a)와 (b)는 Li/LiFe_yMn_{2-y}O₄ cell에 대한 충방전 시험 전의 AC Impedance 측정 결과와 임피던스 값의 변화를 나타낸 것이다. 전해액 저항 38Ω 정도를 나타내었고, 정극 저항은 순수한 LiMn₂O₄ 정극이 205.47Ω이었고, Fe가 0.1몰과 0.15몰 치환된 정극이 각각 80과 75Ω을 나타내었으며, 다른 정극들은 100 ~ 110Ω 정도를 나타내었다. 커패시턴스는

순수한 LiMn₂O₄ 정극이 93272.4μF, Fe가 0.1몰과 0.15몰 치환된 정극이 각각 36133.8과 49760.5μF, 다른 정극들은 60000~75000μF를 보였다. 그리고 확산 계수는 순수한 LiMn₂O₄가 10⁻⁹ 정도를 보였고, Fe가 치환된 정극들은 10⁻⁸ 정도를 보였다. 임피던스 특성에서도 Fe가 0.1몰 치환된 LiFe_{0.1}Mn_{1.9}O₄ 정극 활물질이 다른 정극 활물질에 비교적 안정한 것으로 나타나 충방전 시험 결과를 뒷받침해 주고 있다.

4. 결 론

Fe 치환에 따른 LiFe_yMn_{2-y}O₄ 정극 활물질을 제조하고, 순수한 LiMn₂O₄ 정극 활물질의 충방전 특성에 미치는 영향에 대하여 연구 결과는 다음과 같다.

1. LiFe_yMn_{2-y}O₄ 정극 활물질은 순수한 LiMn₂O₄와 같이 spinel 구조가 잘 형성되었다.
2. Fe가 치환된 LiFe_yMn_{2-y}O₄ 정극 활물질은 순수한 LiMn₂O₄ 정극 활물질에 비하여 안정된 결정 구조를 나타내는 것을 확인하였다.
3. 충방전 시험에서는 LiFe_{0.1}Mn_{1.9}O₄ 정극 활물질이 첫 번째 사이클에서는 113mAh/g, 70번째 사이클 이후에는 90mAh/g 정도로 우수한 사이클 안정성을 보이며, 순수한 LiMn₂O₄ 정극 활물질에 비하여 높고 안정된 충방전 특성을 나타내었다.
4. 순수한 LiMn₂O₄에서 Mn 대신에 Fe 치환시킴으로써 충방전 특성이나 AC 임피던스가 안정되는 것을 확인하였다.

참고문헌

1. M. Hosoya, H. Ikuta, M. Wakihara, "Single Phase region of cation substituted spinel LiM_yMn_{2-y}O_{4-δ}(M=Cr, Co and Ni) and cathode property for lithium secondary battery," Solid State Ionics Vol. 111, pp. 153-159, 1998
2. 정인성, 구할본, 박계춘, "Mg 치환된 LiMg_xMn_{2-x}O₄ 정극 활물질의 전기화학적 특성", '99 한국전기전자재료학회 추계학술대회는문집, pp. 387-390, 2000
3. 정인성, 구할본, 박복기, 손명모, 이현수, "Li 치환된 Li[Li_yMn_{2-y}]O₄ 정극 활물질의 결정 구조와 충방전 용량과의 관계", '00 한국전기전자재료학회 추계학술대회는문집, pp. 117-120, 2000