

충방전 온도에 따른 $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 정극 활물질의 임피던스 특성 분석

The AC impedance of $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ cathode material by charge and discharge temperature

정인성*, 구활본*
(In-Seong Jeong*, Hal-Bon Gu*)

Abstract

AC Impedance of LiMn_2O_4 and $\text{LiMg}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ samples have been studied at various temperature with charge-discharge test. AC Impedance of LiMn_2O_4 measured at -20°C , room temperature and 50°C revealed that initial impedance before charge-discharge test was gradually decreased and become small by becoming low temperature. It indicates that the Li ion diffusion and the transfer resistance of the cathode are related to the temperature of cycling.

Impedance at high temperature was suddenly increased because Mn dissolution and decomposition of electrolyte had been increased during cycling, compared to impedance at low temperature. Therefore, charge-discharge capacity was suddenly decreased at high but was slowly at low.

In $\text{LiMg}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$, impedance and capacity were stability at room temperature than there at 50°C , too. Initial impedance at 50°C before charge-discharge test was small and impedance was suddenly increased during cycling than that at room temperature.

Key word(중요 용어) : LiMn_2O_4 , $\text{LiMg}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$, AC impedance, charge and discharge, cathode

1. 서 론

LiMn_2O_4 는 높은 이론적 에너지 밀도, 저렴한 가격, 환경 친화적 특성 때문에 리튬 이온 전지용으로 가장 각광받는 정극 활물질 중의 하나이다. 그러나, 이 물질은 충방전 동안 심각한 용량 감소를 나타내는 단점을 나타내고 있다. 유기 전해액의 불안정성 뿐만 아니라 완전 방전된 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4(x=1)$ 상태에서 Jahn-Teller distortion, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 물질의 불균일성, 유기 전해액과의 반응성에 의한 Mn 용해 등으로 인하여 용량 감소가 일어나는 것으로 보고되고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 최근에는 sol-gel법이나 Pechini process법으로 LiMn_2O_4 을 제조하거나, Mn 대신에 다른 금속 양이온을 치환함으로써 MO_6 팔면체의 M-O 결합이 강해지기 때문에

Mn 자리에 금속 양이온 물질을 치환하여 충방전 용량과 싸이클 안정성을 향상시키는 연구들이 진행되고 있다. Hosoya[1]는 금속 양이온을 치환한 $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}$ ($M = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ti}$)을 제조하고, 전기화학적 특성에 대하여 보고하였다.

본 연구에서는 LiMn_2O_4 및 $\text{LiMg}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 를 제조하고, 충방전 온도를 변화시켜 충방전을 하면서 충방전 온도 조건과 정극 활물질의 변화에 따른 AC 임피던스 특성의 변화에 대한 연구 결과를 보고한다.

2. 시료제조 및 실험방법

2-1. 정극 활물질의 제조

본 연구에서 사용한 정극 활물질 LiMn_2O_4 및 $\text{LiMg}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 는 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (98+%, Aldrich), MnO_2 (90+%, Aldrich) 그리고 MgO (99.998%, Aldrich) 또는 Al_2O_3 (99.998%, Aldrich)를 각각의 물

* : 전남대학교 전기공학과

(광주광역시 북구 용봉동 300)

E-mail: u9698014@chonnam.chonnam.ac.kr

비에 따라 에탄올 중에서 5시간 혼합하고, 100°C로 1시간 진공 건조한 후 800°C에서 36시간 열처리하였다. 열처리된 각각의 정극 활물질 시료를 Quartz 유발에서 미세하게 분쇄하여, 분체 325mesh에 통과시켰다. 이 때 분말의 입사경은 44 μ m 이하였다.

2-2. 전극의 제조

전극 제조는 80wt%의 정극 활물질, 도전제인 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°C로 진공 건조하여 제조하였다. 대향 전극은 Li 금속을 사용하였으며, 대향 전극의 면적은 2.5cm × 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. 전기화학적 특성 실험

LiMn₂O₄ 및 LiMg_{0.1}Mn_{1.9}O₄ 정극 활물질의 전기화학적 특성 측정을 위해 아르곤 분위기의 glove box 내에서 구성한 Li/LiM_yMn_{2-y}O₄ cell에 대해 4.3V ~ 3V 범위에서 0.1mA/cm²의 전류밀도로 충방전을 행하면서 Zahner Elektrik사의 IM6 Impedance Measurement System를 이용하여 충방전 시험 전과 시험 후의 AC 임피던스를 측정하였으며, 이때 주파수 범위는 5mHz ~ 2MHz이었고, 진폭은 10mV이었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. LiMn₂O₄/Li Cell의 AC 임피던스 특성

그림 1은 LiMn₂O₄ 정극 활물질들의 AC 임피던스 특성을 알아보기 위하여 glove box에서 Li/LiMn₂O₄ cell을 구성하여 -20°C, 상온 그리고 50°C에서 충방전을 행하였을 때의 충방전 용량을 나타내고 있다. 첫 번째 사이클에서는 50°C에서 충방전한 샘플이 130 ~ 120mAh/g의 가장 높은 충방전 용량을 보였지만, 사이클이 진행되는 동안 용량이 급격하게 감소하는 특성을 나타내고 있다. 상온에서 충방전된 샘플은 첫 번째 사이클에서 125 ~ 115mAh/g의 충방전 용량을 나타내다가 10번째 사이클 이후에는 안정된 특성을 보이며, 25번째 사이클에서는 85mAh/g 정도의 충방전 용량을 나타내었다. 반면에, -20°C에서 충방전된 샘플은 낮은 온도에서 제한적 리튬 이온의 intercalation/deintercalation으로

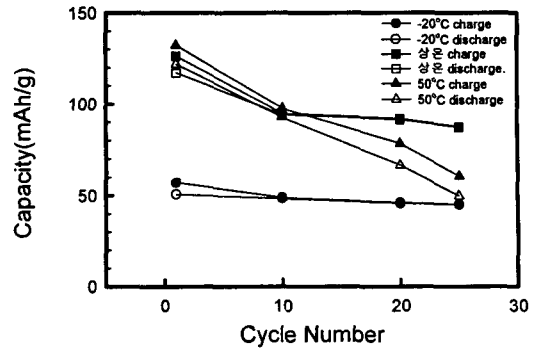


Fig. 1. Charge/discharge capacity of LiMn₂O₄ at various temperature.

인해 낮은 충방전 용량을 나타내었다.

그림 2와 표 1은 LiMn₂O₄/Li cell에 대하여 상온에서 충방전하였을 때 충방전 시험전과 후의 임피던스 스펙트럼과 임피던스 값을 나타내고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 충방전 시험전에는 작은 반원과 거의 수직에 가까운 직선을 나타냈지만, 사이클이 진행됨에 따라 큰 반원과 완만한 직선의 기울기를 나타내는 것을 알 수 있었다. 또한, 표 1에 자세

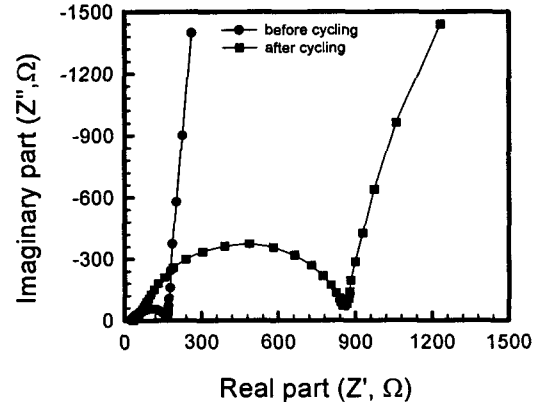


Fig. 2. AC impedance of LiMn₂O₄/Li cell at room temperature before/after cycling.

Table 1. Impedance value of LiMn₂O₄/Li cell at room temperature before/after cycling.

	Rs (Ω)	Rct (Ω)	Cs (μ F)	Ls (μ H)	D
충방전 시험전	33	125.43	76267.4	17.1	2.2×10^{-9}
충방전 시험후	34	820.69	401337.5	18.5	5.7×10^{-13}

한 임피던스 값의 변화에서도 알 수 있듯이 충방전이 진행됨에 따라 임피던스 값은 커지고, 리튬 이온의 확산 계수는 더 낮아지는 것을 알 수 있었다. 이에 따라 그림 1에서 나타난 충방전 용량의 감소는 사이클 진행에 따라 Mn 용해와 Jahn-Teller distortion에 의한 임피던스 값의 증가와 리튬 이온 확산 계수의 감소 때문임을 확인할 수 있었다.

그림 3과 표 2은 LiMn₂O₄/Li cell에 대하여 50°C에서 충방전하였을 때 충방전 시험 전과 후의 임피던스 스펙트럼과 임피던스 값을 나타내고 있다. 50°C에서 충방전을 행한 샘플은 충방전 시험 전에는 높은 온도로 인하여 작은 반원과 수직에 가까운 직선이 나타났지만, 사이클이 진행됨에 따라 급격한 전해액 열화와 Mn 용해 등으로 인하여 큰 반원이 나타나고 완만한 직선의 기울기를 나타내었다. 이러한 그림 3과 표 2의 분석 결과는 그림 1의 충방전 용량의 결과를 뒷받침하고 있다.

그림 4와 표 3은 LiMn₂O₄/Li cell에 대하여 -20°C에서 충방전하였을 때 충방전 시험 전과 후의 임피던스 스펙트럼과 임피던스 값을 나타내고 있다. -20°C에서 충방전을 행한 샘플은 충방전 시험 전에는 매우 낮은 온도로 인하여 리튬 이온의 이동이 극히

제한되어 큰 임피던스 값을 보이고, 낮은 리튬 이온의 확산 계수를 나타내었다. 충방전 시험이 시작된 후에도 매우 큰 임피던스로 인한 IR drop에 의해 충방전이 전혀 되지 않다가 셀 제조 후 10시간 정도 흐른 후에 낮은 충방전 용량이 보였다. 그러나, 사이클이 진행된 후에는 초기에 비하여 오히려 정극 저항등이 크게 감소하면서 안정된 임피던스 값을 보였다. 위의 그림 2, 3, 4와 표 1, 2, 3에 따라 충방전 온도가 증가할수록 초기 임피던스 값은 작아지고, 사이클이 진행된 후에는 임피던스 값의 증가 폭이 커짐을 알 수 있었다.

3-2. LiMg_{0.1}Mn_{1.9}O₄/Li Cell의 AC 임피던스 특성

그림 5는 LiMg_{0.1}Mn_{1.9}O₄ 정극 활물질들의 AC 임피던스 특성을 알아보기 위하여 glove box에서 LiMg_{0.1}Mn_{1.9}O₄/Li cell을 구성하여 상온 및 50°C에서 0.1mA/cm²의 전류밀도로 충방전을 하였을 때의 충방전 용량을 나타내고 있다. LiMn₂O₄/Li cell에서와 같이 상온에서 충방전 시험을 한 샘플이 안정된 충방전 용량을 나타내었다. 상온에서 충방전한 샘플은 첫 번째 사이클에서 125 ~ 120mAh/g, 25번째 사이클에서는 110mAh/g 정도의 용량을 나타냈다.

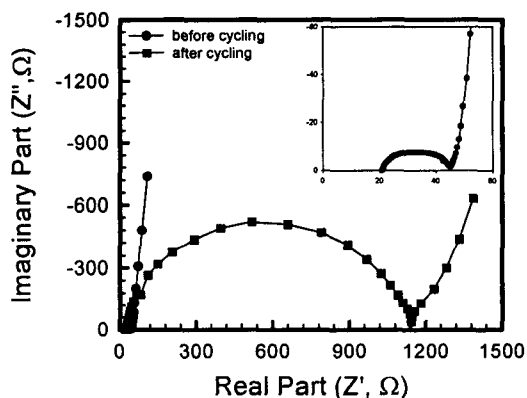


Fig. 3. AC impedance of LiMn₂O₄/Li cell at 50°C before/after cycling.

Table 2. Impedance value of LiMn₂O₄/Li cell at 50°C before/after cycling.

	Rs (Ω)	Rct (Ω)	Cs (μF)	Ls (μH)	D
충방전 시험전	20.9	24.28	5749.4	21.7	5.3×10 ⁻⁹
충방전 시험후	24.48	1120.4	6293246.6	19.5	1.0×10 ⁻¹⁰

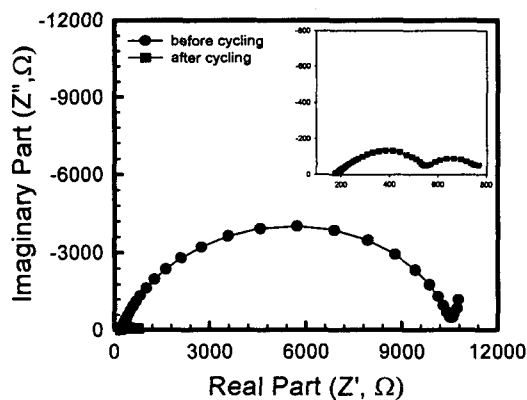


Fig. 4. AC impedance of LiMn₂O₄/Li cell at -20°C before/after cycling.

Table 3. Impedance value of LiMn₂O₄/Li cell at -20°C before/after cycling.

	Rs (Ω)	Rct (Ω)	Cs (mF)	Ls (μH)	D
충방전 시험전	180	10330	580184.7	3.982	5.5×10 ⁻¹⁰
충방전 시험후	183	584.4	3558.4	4.064	-----

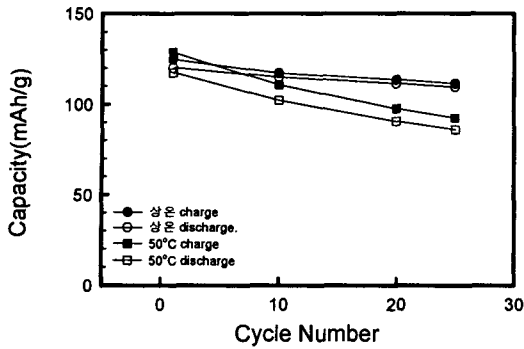


Fig. 5. Charge/discharge capacity of $\text{LiMg}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ at various temperature.

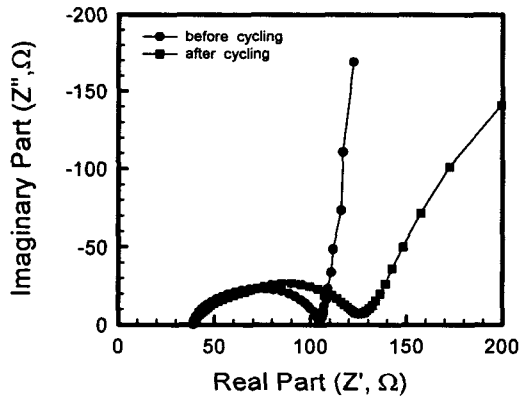


Fig. 6. AC impedance of $\text{LiMg}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4/\text{Li}$ cell at room temperature before/after cycling.

Table 4. Impedance value of $\text{LiMg}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4/\text{Li}$ cell at room temperature before/after cycling.

	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	C_s (μF)	L_s (μH)	D
충방전 시험전	34	65.61	22794.4	14.3	8.2×10^{-8}
충방전 시험후	35	100.14	97078.0	11.6	9.3×10^{-12}

그림 6과 표 4는 $\text{LiMg}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4/\text{Li}$ cell에 대하여 상온에서 충방전하였을 때 충방전 시험 전과 후의 임피던스 스펙트럼과 임피던스 값을 나타내고 있다. 충방전 시험 전이나 후에도 임피던스 값은 큰 변화가 없었고, 리튬 이온 확산 계수는 충방전 시험 전에 비하여 4승 정도 감소하면서 비교적 안정된 임피던스 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 그림 5의 충방전 시험 결과를 뒷받침하고 있다.

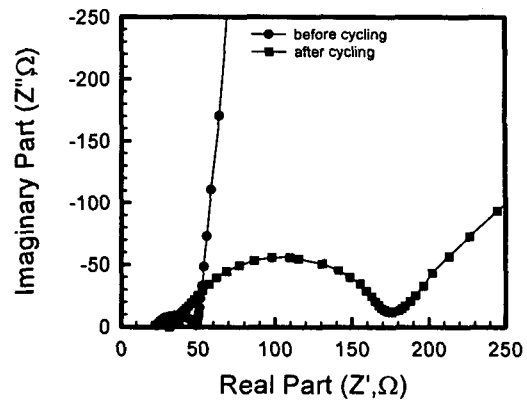


Fig. 7. AC impedance of $\text{LiMg}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4/\text{Li}$ cell at 50°C before/after cycling.

Table 5. Impedance value of $\text{LiMg}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4/\text{Li}$ cell at 50°C before/after cycling.

	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	C_s (μF)	L_s (μH)	D
충방전 시험전	23	25	4003.5	26.08	9.7×10^{-8}
충방전 시험후	33	142	29395.8	22.31	7.2×10^{-9}

그림 7과 표 5는 $\text{LiMg}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4/\text{Li}$ cell에 대하여 상온에서 충방전하였을 때 충방전 시험 전과 후의 임피던스 스펙트럼과 임피던스 값을 나타내고 있다. 충방전 시험 전에는 작은 반원과 수직에 가까운 직선으로 안정된 임피던스 값을 보였지만, 싸이클이 진행된 후에는 전해액 저항 및 정극 저항 등이 커지며, 큰 임피던스 값을 갖는 큰 반원을 나타냈다.

4. 결 론

정극 활물질 cell들의 충방전 특성은 충방전 온도와 밀접한 관계가 있음을 알았고, 충방전 온도가 높을수록 낮은 온도에 비해 초기 임피던스가 감소하고, 충방전이 진행됨에 따라 급격히 증가함을 알았다. 이러한 온도에 따른 임피던스 변화가 충방전 용량 감소의 주요한 요인임을 확인했다.

참고문헌

1. M. Hosoya, H. Ikuta, M. Wakihara, "Single Phase region of cation substituted spinel $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-\delta}$ ($M=\text{Cr, Co and Ni}$) and cathode property for lithium secondary battery," Solid State Ionics Vol. 111, pp. 153-159, 1998