

Li[Li_yMn_{2-y}]O₄ 정극 활물질에 대한 전기화학적 특성의 상호관계

The correlation of the electrochemical properties for Li[Li_yMn_{2-y}]O₄ cathode materials

정인성*, 김민성*, 구할본*
(In-Seong Jeong*, Min-Sung Kim*, Hal-Bon Gu*)

Abstract

Spinel LiMn₂O₄ samples are prepared by heating a LiOH·H₂O/MnO₂ mixture in air at 800°C for 36h, and their structure and electrochemical performance are studied by using X-ray diffraction, Cyclic Voltammetry, AC Impedance, and Charge-discharge measurements. It was found that the electrochemical properties of the LiMn₂O₄ samples are very sensitive to substituted volume of lithium. Initial impedances of all cathode was similar. Initial resistance was 60~70Ω. Reaction peak of Cyclic voltammetry was weak by increase of substituted volume of lithium. Li[Li_{0.08}Mn_{1.92}]O₄ and Li[Li_{0.1}Mn_{1.9}]O₄ cathode materials showed the charge and discharge capacity of about 125mAh/g at first cycle, and about 95mAh/g after 70th cycle. It showed excellent property in sample revealed good structure and other electrochemical property.

Key word(중요 용어) : LiMn₂O₄, charge/discharge, AC impedance, cyclic voltammetry

1. 서 론

Spinel LiMn₂O₄는 가격이 싸고, 환경 친화적이며, 고상 반응법으로도 제조가 잘 된다는 이점 때문에 리튬 이온 전지용 정극 활물질로 많은 연구가 진행되고 있다. LiMn₂O₄ 정극 활물질은 4V급 정극 활물질이 갖추어야 할 기본적인 조건을 만족시키는 전기화학적 특성을 가지고 있다. 그렇지만, LiMn₂O₄[1,2]는 LiCoO₂나 LiNiO₂에 비하여 충방전 용량이 낮고, 사이클이 진행되는 동안 충방전 용량이 크게 감소한다는 단점을 나타내고 있다. 이러한 충방전 용량의 감소 원인은 명확하게 밝혀지지는 않았지만, (1) 충전된 상태에서 전해액과 전극 사이의 반응, (2) 방전된 상태에서 Jahn-Teller distortion에 의한 구조적 변형, (3) 전기화학적 불균형 반응에 의한 Mn의 용해 등으로 판단되고 있다.

최근 LiMn₂O₄에 대한 연구 방향은 충방전 용량을 높이고 사이클 안정성이 유지될 수 있는 정극 활물질을 제조하는데 초점이 맞추어져 있다. 또한, LiMn₂O₄의 단점을 보완하기 위하여 새로운 제조 방법으로

제조하거나 다른 양이온으로 치환[3,4]하는 연구들이 진행되고 있다.

본 연구에서는 LiMn₂O₄의 Mn 일부를 Li 양이온으로 치환하여 제조된 Li[Li_yMn_{2-y}]O₄ 정극 활물질에 대하여 순환전위전류 특성 및 AC Impedance 측정 등의 전기화학적 특성을 조사하고, 전기화학적 특성과 충방전 용량과의 상호 관계에 대하여 알아 보았다.

2. 시료제조 및 실험방법

2-1. Li[Li_yMn_{2-y}]O₄의 제조

본 연구에서 사용한 정극 활물질 Li[Li_yMn_{2-y}]O₄는 LiOH·H₂O(98+%, Aldrich), MnO₂(90+%, Aldrich)를 각각의 물 비에 따라 에탄올 중에서 5시간 혼합하고, 100°C로 1시간 진공 건조한 후 800°C에서 36시간 열처리하였다. 열처리된 각각의 Li[Li_yMn_{2-y}]O₄ 시료를 Quartz 유발에서 미세하게 분쇄하여, 분체 325mesh에 통과시켰다. 이 때 분말의 입사경은 44 μm 이하였다.

2-2. 전극의 제조

전극 제조는 80wt%의 정극 활물질, 도전제인 sp-270 15wt%와 N-methylpyrrolidone (NMP)용매

* : 전남대학교 전기공학과

(광주광역시 북구 용봉동 300)

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

에 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 x 2.5cm로 하여 전지 성능이 정극에 의해 결정되도록 하였다. 전해액으로는 propylene carbonate(PC) 용매에 1M LiClO₄ 전해질을 용해시킨 전해액을 사용하였다.

2-3. 전기화학적 특성 실험

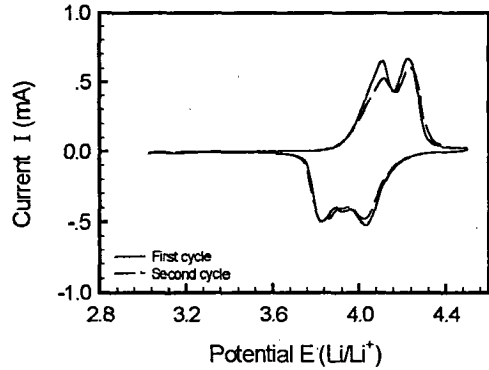
Li[Li_yMn_{2-y}]O₄ 정극 활물질의 전기화학적 특성 측정을 위해 아르곤 분위기의 glove box내에서 구성한 Li[Li_yMn_{2-y}]O₄/Li cell에 대해 Zahner Elektrik사의 IM6 Impedance Measurement System를 이용하여 AC 임피던스를 측정하였으며, 이때 주파수 범위는 5mHz ~ 2MHz이었고, 진폭은 10mV이었다. 또한, 같은 기기를 이용하여 3.0 ~ 4.5V 범위에서 순환전위전류 특성을 측정하였고, 이때 주사 속도는 30μV/sec이었다. 그리고, 4.3V ~ 3V 범위에서 0.1mA/cm²의 전류밀도로 충방전 특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

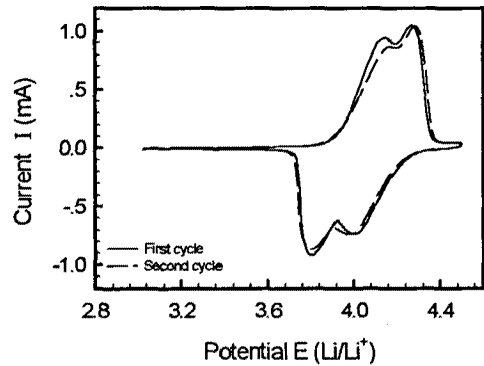
3-1. 정극 활물질의 순환전위전류 및 AC 임피던스 특성 분석

그림 1의 (a), (b), (c)는 Li[Li_yMn_{2-y}]O₄/Li cell의 순환전위전류 곡선을 나타내고 있다. 그림 (a)는 Li[Li_{0.05}Mn_{1.95}]O₄ 정극 활물질에 대한 순환전위전류 곡선이다. 각각 두 개의 산화 환원 피크가 나타나고 있으며, 두 번째 사이클의 산화 환원 피크가 첫 번째 사이클에 비하여 0.5V 정도 고전위쪽(산화 반응시)과 저전위쪽(환원 반응시)으로 이동하는 것을 알 수 있었다. 그림 (b)는 Li[Li_{0.1}Mn_{1.9}]O₄ 정극 활물질에 대한 순환전위전류 곡선이다. (a)에서 보는 것과 같이 각각 두 개의 산화 환원 피크가 나타나지만, (a)와는 달리 사이클이 진행되어도 산화 환원 피크의 크기가 거의 변화하지 않고, 피크의 이동도 거의 보이지 않아 안정된 반응 특성을 보이고 있다. 그림 (c)는 LiMg_{0.15}Mn_{1.85}O₄ 정극 활물질에 대한 순환전위전류 곡선으로, 이는 충방전 용량과 밀접한 관계가 있어, 다른 정극 활물질에 비하여 충방전 용량이 낮을 것으로 판단된다. 이 정극 활물질들의 산화 반응은 약 3.83V 부근에서부터 시작되고 있는데, 이것은 전기화학적 반응에 따라 전자가 전리(이온화)되기 시작하는 것을 의미한다.

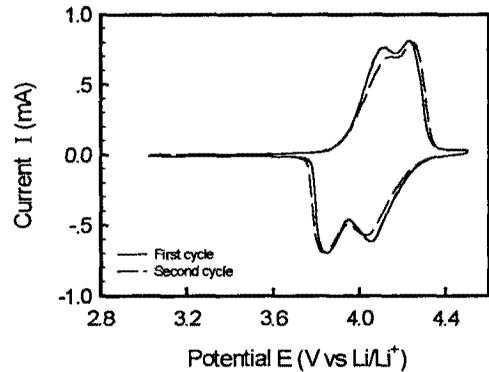
그림 2의 (a)와 (b)는 Li/Li[Li_yMn_{2-y}]O₄ cell에



(a)



(b)



(c)

그림 1. Li[Li_yMn_{2-y}]O₄의 순환전위전류 특성

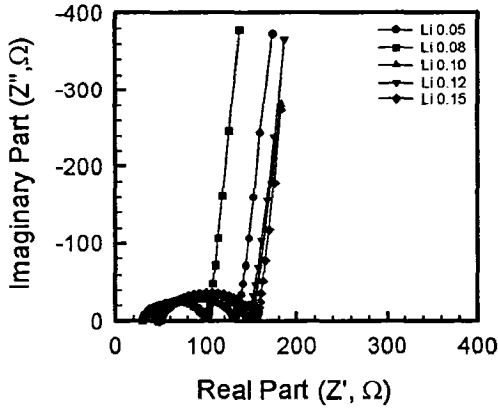
(a) Li[Li_{0.05}Mn_{1.95}]O₄

(b) Li[Li_{0.1}Mn_{1.9}]O₄

(c) Li[Li_{0.15}Mn_{1.85}]O₄

Fig. 1. Cyclic voltammogram of $\text{Li}(\text{Li}_y\text{Mn}_{2-y})\text{O}_4$.

- (a) $\text{Li}(\text{Li}_{0.05}\text{Mn}_{1.95})\text{O}_4$
- (b) $\text{Li}(\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{1.9})\text{O}_4$
- (c) $\text{Li}(\text{Li}_{0.15}\text{Mn}_{1.85})\text{O}_4$



(a)

	Rs	Rct	Cs	Ls	D
0.05몰	28Ω	100Ω	40275.3μF	9.49 μH	7.4×10 ⁻⁹
0.08몰	36Ω	70Ω	28431.4μF	13.0 μH	1.2×10 ⁻⁸
0.1몰	34Ω	120Ω	42924.2μF	9.21 μH	8.1×10 ⁻⁸
0.12몰	36Ω	110Ω	55003.6μF	9.60 μH	4.4×10 ⁻⁸
0.15몰	35Ω	120Ω	73123.3μF	9.76 μH	7.0×10 ⁻⁸

(b)

그림 2. 충전 전의 $\text{Li}(\text{Li}_y\text{Mn}_{2-y})\text{O}_4$ 의

AC Impedance 특성.

(a) Impedance spectrum (b) 임피던스 값의 변화

Fig. 2. AC Impedance of $\text{Li}(\text{Li}_y\text{Mn}_{2-y})\text{O}_4$

before charge and discharge.

(a) Impedance spectrum

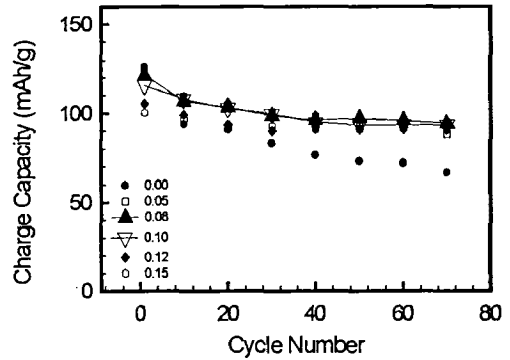
(b) change of Impedance value

대한 충전 전 시험 전의 AC Impedance 측정 결과와 임피던스 값의 변화를 나타낸 것이다. 전해액 저항 70~120Ω, 캐패시턴스는 28000~73000μF, 리액턴스는 9~13μH 그리고 확산 계수는 10⁻⁸~10⁻⁹ 정도를

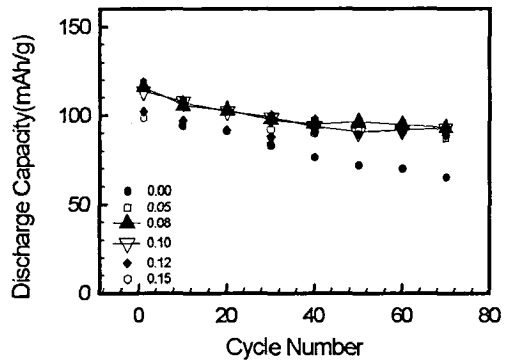
보였다. 그리고, warburg 임피던스는 거의 수직적으로 상승하여 충전 전 시험 전의 리튬 이온 확산 속도가 빠름을 알 수 있었다. 그림 2의 결과에 따라, 초기 AC 임피던스 값은 충전 전 사이클 진행 동안의 전기화학적 안정성과 밀접한 관계가 있는데, Li 이 치환된 정극 활물질로 구성된 cell은 안정된 전기화학적 특성을 보일 것으로 판단된다.

3-2. $\text{Li}(\text{Li}_y\text{Mn}_{2-y})\text{O}_4/\text{Li}$ Cell의 충전 전 특성

그림 3 (a), (b)는 $\text{Li}(\text{Li}_y\text{Mn}_{2-y})\text{O}_4$ 정극 활물질들의 충전 전 특성을 알아보기 위해 $\text{Li}(\text{Li}_y\text{Mn}_{2-y})\text{O}_4/\text{Li}$



(a)



(b)

그림 3. $\text{Li}(\text{Li}_y\text{Mn}_{2-y})\text{O}_4$ 의 충전 전 용량

(a) 충전 용량 (b) 방전 용량

Fig. 3. Charge/discharge capacity of $\text{Li}(\text{Li}_y\text{Mn}_{2-y})\text{O}_4$.

(current density: 0.1mA/cm², potential range: 3.0V~4.3V)

(a) charge capacity (b) discharge capacity

cell에 대하여 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 충방전을 행하였을 때의 충방전 용량을 나타내고 있다. 정극 활물질들은 $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{2-y}]\text{O}_4$ 에서 y 값이 증가함에 따라 초기 충방전 용량이 점점 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 Li[5] 등의 연구 결과와 비슷한 결과를 나타내고 있다. $\text{Li}[\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}]\text{O}_4$ 와 $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}]\text{O}_4$ 정극 활물질은 첫 번째 사이클의 충방전 용량은 $125\sim 128\text{mAh}/\text{g}$ 으로 LiMn_2O_4 , $\text{Li}[\text{Li}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}]\text{O}_4$, 정극 활물질에 비하여 낮은 충방전 용량을 나타냈지만, 70번째 사이클 이후에는 $95\text{mAh}/\text{g}$ 정도의 충방전 용량을 나타내며, 본 실험에서 제조한 정극 활물질 중 가장 우수한 사이클 안정성을 나타내었다. $\text{Li}[\text{Li}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}]\text{O}_4$ 와 $\text{Li}[\text{Li}_{0.15}\text{Mn}_{1.85}]\text{O}_4$ 정극 활물질은 첫 번째 사이클에서 $110\text{mAh}/\text{g}$, 50번째 사이클에서 $88\text{mAh}/\text{g}$ 정도의 낮은 용량값을 나타내었다. 충방전 용량과 그림 1과 2의 순환전위전류 및 AC 임피던스를 비교하면, 정극의 저항이 작고 확산 계수가 높으며, 순환전위전류 특성이 안정한 정극 활물질이 충방전 용량도 높고 안정한 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 충방전 용량은 순환전위전류 및 AC 임피던스 등의 전기화학적 특성의 안정성과 밀접한 관계를 가지는 것으로 판단되었다.

4. 결 론

Li 치환량의 변화에 따른 $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{2-y}]\text{O}_4$ 정극 활물질의 전기화학적 특성과 충방전 용량과의 관계를 연구한 결과에 대해 요약하면 다음과 같다.

1. 순환전위전류 특성에서, $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}]\text{O}_4$ 가 가장 안정된 반응 특성을 나타내었다.
2. AC 임피던스 측정에서, 전해액 저항이나 정극 저항은 비슷한 값을 나타내었지만, $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}]\text{O}_4$ 가 가장 안정되고, 높은 확산 계수를 나타내었다.
3. 충방전 시험에서는 $\text{Li}[\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}]\text{O}_4$ 와 $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}]\text{O}_4$ 정극 활물질이 첫 번째 사이클에서는 $125\text{mAh}/\text{g}$,

70번째 사이클 이후에는 $95\text{mAh}/\text{g}$ 정도로 우수한 사이클 안정성을 보이며, 순수한 LiMn_2O_4 정극 활물질에 비하여 높고 안정된 충방전 특성을 나타내었다.

4. 순환전위전류 및 임피던스 등 전기화학적으로 안정한 정극 활물질이 충방전 특성도 안정함을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. D. Peramunage and K. M. Abraham, "Preparation and Electrochemical Characterization of Overlithiated Spinel LiMn_2O_4 ," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 145, No. 4, pp. 1131-1136, 1998.
2. W. Liu, G. C. Farrington, F. Chaput and B. Dunn, "Synthesis and Electrochemical Studies of Spinel Phase LiMn_2O_4 Cathode Materials Prepared by the Pechini Process," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, No. 3, pp. 879-884, 1996.
3. M. Hosoya, H. Ikuta and M. Wakihara, "Single Phase Region of Cation Substituted Spinel $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-\delta}$ ($M=\text{Cr}, \text{Co}$ and Ni) and Cathode Property for Lithium Secondary Battery," *solid state Ionics*, Vol. 111, pp. 153-159, 1998.
4. N. Hayashi, H. Ikuta and M. Wakihara, "Cathode of $\text{LiMg}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ and $\text{LiMg}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-\delta}$ spinel Phases for Lithium Secondary Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 146, No. 4, pp. 1351-1354, 1999.
5. Li Guohua, H. Ikuta, T. Uchida and M. Wakihara, "The Spinel Phases $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($M=\text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}$) as the Cathode for Rechargeable Lithium Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, No. 1, pp. 178-182, 1996.