

LiMn_{2-y}M_yO₄(M=Mg, Zn) 정극의 충방전 용량 및 AC 임피던스 특성

Charge-discharge capacity and AC impedance of LiMn_{2-y}M_yO₄ (M=Mg, Zn) cathode

정인성*, 위성동*, 이승우*, 구할본*

(In-Seong Jeong*, Sung-Dong Wee*, Seung-Woo Lee*, Hal-Bon Gu*)

Abstract

Spinel LiMn_{2-y}M_yO₄ powder was prepared solid-state method by calcining the mixture of LiOH · H₂O, MnO₂, ZnO and MgO at 800°C for 36h. To investigate the effect of substitution with Mg, Zn cation, charge-discharge experiments and initial impedance spectroscopy performed. The structure of LiMn_{2-y}M_yO₄ crystallites was analyzed from powder X-ray diffraction data as a cubic spinel, space group Fd3m. all cathode material showed spinel phase based on cubic phase in X-ray diffraction. Ununiform which calculated by (111) face and (222) face was constant in spite of the change of y value, except pure LiMn₂O₄. The discharge capacities of the cathode for the cation substituted LiMn_{2-y}M_yO₄/Li cell at the 1st cycle and at the 40th cycle were about 120~124 and 108~112mAh/g except LiMn_{1.9}Zn_{0.1}O₄/Li cell, respectively. This cell capacity is retained by 93% after 40th cycle. AC impedance of LiMn_{2-y}M_yO₄/Li cells revealed the similar resistance of about 65~110Ω before cycling.

Key Words : Cathode material, LiMn₂O₄, AC impedance, X-ray diffraction

1. 서론

리튬 2차 전지는 약 30여년전부터 연구되었지만 리튬 금속을 사용한 부극에서 충방전 과정 동안 dendrite 성장이나 가스 배출 등의 문제점 때문에 널리 사용되지 못하였다. 그런데, 1990년에 부극에 탄소를 사용한 리튬 이온 전지는 기존 리튬 2차 전지의 문제점을 상당부분 해결할 수 있어 리튬 이온 전지에 대한 연구는 더욱 활발히 진행되고 있다. 리튬 이온 전지는 부극에 탄소를 사용하기 때문에, 정극에는 리튬 이온을 포함하고 있는 리튬 금속 산화물[1-3]이 많이 사용되고 있다.

정극에 사용되는 리튬 금속 산화물로는 LiCoO₂, LiNiO₂와 같은 층상형 혼합물이 많이 사용되어 왔으나, 최근에는 Co나 Ni보다 가격이 저렴한 3차원 스

피넬 구조의 LiMn₂O₄[4,5]가 리튬 이온 전지의 정극 물질로 많이 연구되고 있다. 그러나, LiMn₂O₄는 충방전이 진행되는 동안 급격한 용량 감소가 나타나는 단점이 있다.

본 연구에서는 순수한 LiMn₂O₄ 정극 활물질의 단점을 보완하기 위해 Mn 일부를 Mg²⁺ 및 Zn²⁺ 양이온으로 치환하여 LiMn_{2-y}M_yO₄ (M=Mg, Zn)를 제조하고, 금속 양이온 치환에 따른 충방전 용량 및 AC 임피던스 변화에 대하여 연구를 수행하였다.

2. 시료제조 및 실험방법

2-1. LiMn_{2-y}M_yO₄의 제조

본 연구에서 사용한 정극 활물질 LiMn_{2-y}M_yO₄는 출발 물질 LiOH · H₂O (Aldrich, 99.95%), MnO₂ (Aldrich, 90+%), MgO (Aldrich, 99.95%), ZnO (Aldrich, 99.95%)를 각각의 몰 비에 따라 에탄올 중에서 혼합하고, 100°C에서 1시간 동안 진공 건조한 후 pellet 형태로 만들어 800°C에서 36시간 동안 열처

* 전남대학교 전기공학과
(광주광역시 북구 용동봉 300번지,
Fax : 062-530-0740
E-mail : u9698014@chonnam.ac.kr)

리하였다. 열처리된 각각의 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 시료를 Quartz 유발에서 미세하게 분쇄하여, 분체 325mesh에 통과시켰다. 이때, 입자의 크기는 $44\mu\text{m}$ 이하였다.

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) solution을 균일하게 혼합한 다음, 가로 세로 각각 2cm의 Al foil에 도포하고, roll press로 압착한 후 10시간 동안 100°C 로 진공 건조하여 제조하였다.

대향 전극은 Li 금속을 사용하였으며, 대향 전극의 면적은 $2.5\text{cm} \times 2.5\text{cm}$ 로 하여 전지 성능이 정극에 의해 결정되도록 하였다. 전해액으로는 1M LiClO_4/PC (Merck Co.) 전해액을 사용하였다.

2-3. 정극 활물질의 결정구조 분석

전극 제조에 사용된 각각의 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 분말을 Rigaku사의 Dmax/1200 X-선 회절 분석기를 사용하여 결정 구조를 분석하였다. 주사범위($=2\theta$)는 $5^\circ \sim 70^\circ$ 였고, 주사 속도는 $2^\circ/\text{min}$ 이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화시킨 $\text{CuK}\alpha_1(1.5405\text{\AA})$ 선이었다.

2-4. 충방전 및 AC 임피던스 측정

$\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 정극 활물질의 AC 임피던스 측정을 위해 glove box내에 구성된 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4/\text{Li}$ cell에 대해 Zahner Elektrik사의 IM6 Impedance Measurement System을 이용하여 AC 임피던스를 측정하였으며, 이때 주파수 범위는 $5\text{mHz} \sim 2\text{MHz}$ 이었고, 진폭은 10mV 이었다. 또한, $3.0 \sim 4.3\text{V}$ 범위에서 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 정전류밀도로 충방전을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. LiMn_2O_4 정극 활물질의 온도 의존성

그림 1은 Zn와 Mg 치환에 따라 제조된 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 정극 활물질의 결정 구조를 분석하기 위하여 측정한 X-선 회절 분석 결과를 나타내고 있다. 제조된 정극 활물질들은 모두 cubic 형상을 기초로한 spinel 구조가 형성되었음을 알 수 있었다. 그러나, Mg 양이온이 치환된 정극 활물질들은 spinel 구조 이외의 다른 피크가 미세하게 생겨나고 있음을 알 수 있다(● 표시). 이것은 Mg이 치환됨에 따라 Mn의 일부에 치환된 Mg 양이온들이 Mn 자리를 완전히 차지하지 못하여 규칙적인 spinel 구조가 형성되지 못하였기 때문으로 판단된다. Mg의 첨가량이

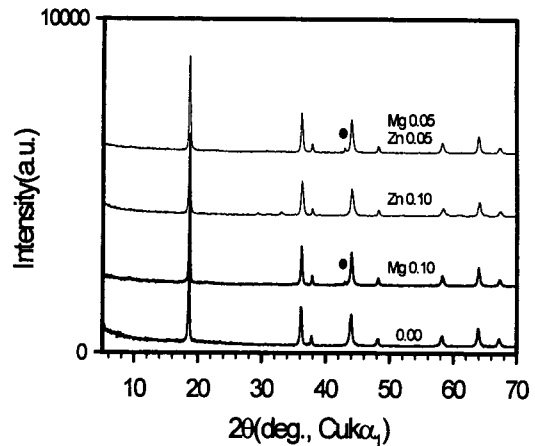


그림 1. $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 의 X-선 회절 분석.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$.

증가하여도 다른 결정 구조의 피크는 나타나지 않음에 따라, 본 실험에서 제조된 정극 활물질들은 다른 구조는 형성되지 않고, 기본적으로 spinel 구조를 나타내면서 불규칙적인 원자 배열을 갖는 co-spinel 구조가 형성된 것으로 판단된다. 정극 활물질의 전기화학적 특성은 결정 구조의 성장 정도와 밀접한 관계가 있는 것으로 보고되고 있는데, 본 연구에서 제조된 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 정극 활물질들은 spinel 구조는 형성되었지만, Zn와 Mg 양이온의 치환량에 따라 결정 구조의 성장 정도가 달라져 전기화학적 특성도 변화할 것으로 판단된다.

그림 2는 Zn와 Mg이 치환된 정극 활물질들에 대하여 (111)면과 (222)면에 의해 분석된 결정자 크기를 기준으로 구한 결정자의 불균일도(결정의 불완전성)를 나타내고 있다. 그림에서 (111)면과 (222)면을 잇는 직선의 기울기가 불균일도를 나타낸다. 순수한 LiMn_2O_4 는 1.5정도의 기울기를 보이고, 금속 양이온이 치환된 정극 활물질들은 0.5정도의 기울기를 나타내며 금속 양이온의 치환량에 의존하지 않고 비슷한 정도의 불균일도를 보이고 있어, 순수한 LiMn_2O_4 에 비하여 안정된 결정 구조를 나타내는 것을 알 수 있었다. 이 불균일도를 X-선 회절 분석과 함께 분석해 볼 때, 금속 양이온의 치환에 따라 결정 구조의 성장 정도는 달라지지만, 불균일도에서는 비슷한 정도를 나타냄에 따라 구조적 결함은 없는 것으로 판단된다. 이에 따라, 금속 양이온이 치환된 정극 활물질들은 비교적 안정된 전기화학적 특성을 보일 것으로 예측할 수 있다.

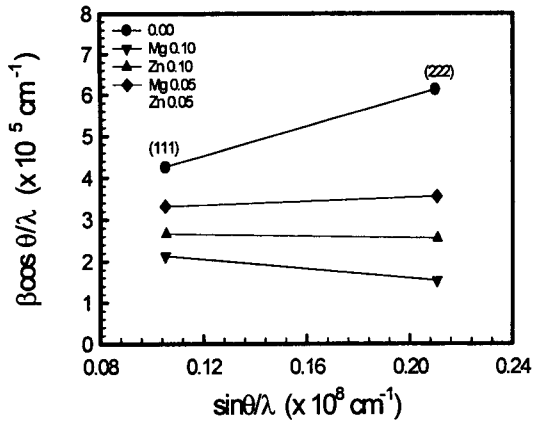
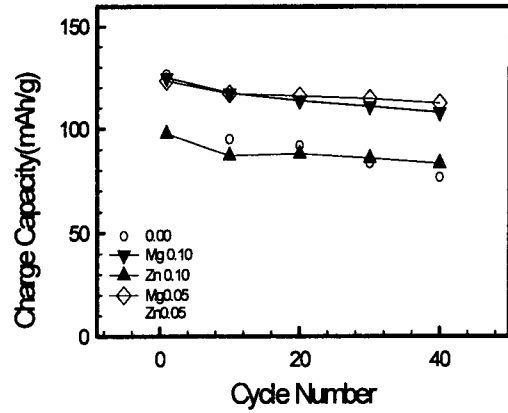


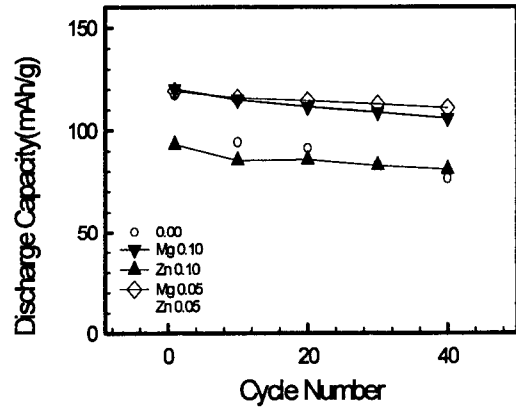
그림 2. $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 의 불균일도.

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

그림 3은 Zn와 Mg 양이온 치환량에 따라 제조된 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4/\text{Li}$ cell의 충방전 용량을 나타내고 있다. Zn가 치환된 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_4$ 정극 활물질은 첫 번째 사이클의 방전 용량이 100mAh/g으로 LiMn_2O_4 정극 활물질에 비하여 낮은 방전 용량을 나타냈지만, 40번째 사이클 이후에는 83mAh/g의 방전 용량을 나타내며, LiMn_2O_4 정극 활물질에 비하여 우수한 사이클 안정성을 나타냈다. LiMn_2O_4 정극 활물질에서, Mn^{3+} 양이온은 충방전 용량에 크게 기여하기도 하지만, 충방전 동안에 전해액과 화학적 반응을 일으켜 용량 감소의 주요한 원인이 되기도 한다. 이러한 Mn^{3+} 양이온 자리의 일부를 Zn^{2+} 가 치환되므로써 충방전 용량은 감소하지만, 전해액과의 화학적 반응이 감소하여 충방전 용량이 안정하게 되는 것으로 판단된다. Mg가 치환된 정극 활물질들은 순수한 LiMn_2O_4 정극 활물질에 비하여 첫 번째 사이클부터 높은 방전 용량을 나타내고 있다. 이것은 Zn 양이온이 치환된 정극 활물질들과는 다른 특성을 나타내는 것이다. 이렇게 Mg가 치환된 정극 활물질이 다른 정극 활물질에 비하여 높은 방전 용량을 나타내는 것은 Mg의 원자 질량이 Mn이나 Zn 양이온이 비하여 가볍고, 정극 활물질의 X-선 회절 분석 결과와 결정자의 불균일도에서 알 수 있듯이 Mg가 치환된 정극 활물질들의 결정 구조가 잘 형성되고, 결정자의 크기가 비교적 일정하여 구조적으로 안정하기 때문으로 판단된다. 결정 구조가 안정되면 Li^+ 이온이 구조내를 원활하게 intercalation/deintercalation 되기 때문에 안정된 구조에서는 충방전 특성도 우수하다. 또한, Zn와 Mg가 각각 0.05몰씩 치환된



(a)



(b)

그림 3. $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4/\text{Li}$ cell의 방전 용량.

Fig. 3. Discharge capacity of $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4/\text{Li}$ cell.

$\text{LiMn}_{1.9}\text{Zn}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4/\text{Li}$ cell은 Zn과 Mg가 0.1몰 치환된 정극 활물질들과 비교하여 첫 번째 사이클은 비슷한 용량을 나타냈지만, 40번째 사이클에서는 약 5mAh/g정도 높은 값을 나타냈다. Mn 자리를 Mg와 Zn이 동시에 치환됨에 따라 Zn 또는 Mg만 치환된 정극 활물질의 결정 구조를 보완해 주기 때문으로 판단된다.

그림 4는 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4/\text{Li}$ cell에 대한 충방전 시험 전의 AC impedance 측정 결과이고, 이 AC impedance로부터 구한 값들은 표 1에 나타내었다. 모든 cell의 전해액 저항(R_s)은 금속 양이온 치환량에 관계없이 32~35Ω정도를 나타내었다. Mg 치환된

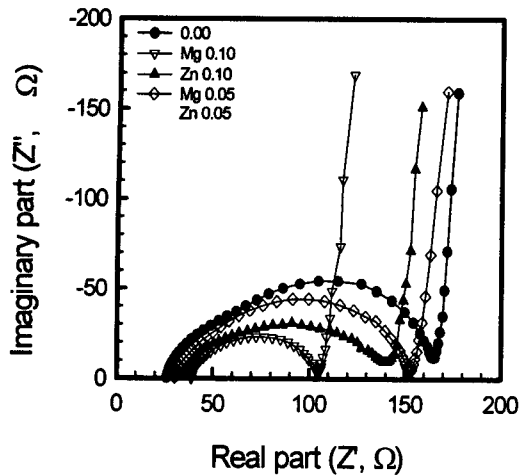


그림 4. 충전 전의 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 의 AC impedance.
Fig. 4. AC impedance of $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ before cycling.

표 1. 충전 전의 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4/\text{Li}$ cell에 대한 AC impedance 값.

Table 1. AC impedance value of $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4/\text{Li}$ cell before charge.

	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	C_s (μF)	L_s (μH)	D
0.00	33	135	76267.4	17.1	2.2×10^{-9}
Mg 0.10	34	65.6	22794.4	14.3	8.2×10^{-8}
Zn 0.10	35	105	61254.2	13.7	0.9×10^{-8}
Mg0.05 Zn0.05	32	112	63217.3	12.8	2.1×10^{-8}

정극 활물질의 충전 전 시험 전의 정극 저항(R_{ct})은 65Ω , 캐패시턴스(C_s)는 $22794\mu\text{F}$, 인덕턴스(L_s)는 $14.3\mu\text{H}$ 그리고 확산 계수(D)는 8×10^{-8} 정도를 나타내며, 가장 안정된 임피던스 특성을 보이는 것을 알 수 있었다. 금속 양이온이 치환된 정극 활물질들은 모두 순수한 LiMn_2O_4 정극 활물질에 비하여 안정된 임피던스 특성을 나타냈다. 또한, 각 임피던스에는 정극 내부의 리튬 이온 확산 속도에 의한 Warburg 임피던스를 나타내는 직선 부분이 보여지고 있다. 직선 부분의 기울어진 정도의 변화는 cell 내부에서 리튬 이온 확산 속도를 의미한다. 이온 확산 속도를 실제 계산하면 표 1에 나타낸 바와 같이 Zn와 Mg을 치

환한 정극 활물질들의 이온 확산 속도가 순수한 LiMn_2O_4 보다 1승 정도 빠르게 나타났다.

4. 결론

본 연구에서 제조한 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 정극 활물질에 대한 충전 전 특성 및 임피던스 특성을 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. X-선 회절 분석 결과, $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 정극 활물질은 모두 spinel 구조가 형성되었다.
2. Zn와 Mg이 치환된 정극 활물질들은 40번째 사이클에서 $80 \sim 112\text{mAh/g}$ 정도로 순수한 LiMn_2O_4 정극 활물질에 비하여 높은 충전 용량을 나타냈다. 안정된 결정 구조 및 임피던스 특성과 관계가 있는 것으로 판단되었다.
3. Zn와 Mg이 치환된 정극 활물질들은 순수한 LiMn_2O_4 정극 활물질에 비하여 높은 충전 용량을 나타냈다.

이 논문은 한국과학재단 지정 전남대학교 고품질 전기전자부품 및 시스템 연구센터의 연구비 지원에 의해 연구되었음

참고 문헌

- [1] I. S. Jeong, J. U. Kim and H. B. Gu, "Electrochemical Properties of $\text{LiMg}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ Spinel Phases for Rechargeable Lithium Batteries," J. Power Sources, in press.
- [2] J. U. Kim, I. S. Jeong, S. I. Moon and H. B. Gu, "Electrochemical Characteristics of LiMn_2O_4 -Polypyrrole Composite Cathode for Lithium Polymer Batteries, J. Power Sources, in press.
- [3] 정인성, 송희웅, 이 진, 박계춘, 박복기, 구할본, "열처리조건에 따른 LiMn_2O_4 정극 활물질의 결정 구조와 전기화학적 특성의 변화", 한국전기전자재료학회 논문지, Vol. 12, No. 4, pp. 354-360, 1999.
- [4] 정인성, 김종욱, 구할본, 김형근, 손명모, " $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 정극 활물질의 전기화학적 특성 /I. $\text{LiMn}_{2-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$ 의 결정 구조 및 AC Impedance 특성", 한국전기전자재료학회 논문지, Vol. 14, No. 4, pp. 309 - 315, 2001.
- [5] 정인성, 김종욱, 구할본, 김형근, 손명모, 박복기, " $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 정극 활물질의 전기화학적 특성 /II. $\text{LiMn}_{2-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$ (M=Zn, Mg)의 충전 및 순환전위전류 특성", 한국전기전자재료학회 논문지, Vol. 14, No. 4, pp. 316 - 322, 2001.