한국전기전자재료학회 2001년도 춘계학술대회 논문집

온도 변화에 따른 $LiMn_{2-y}Mg_yO_4$의 충방전 및 초기 임피던스 특성

The characterization of charge-discharge and initial impedance of $LiMn_{2-y}Mg_yO_4$ by change of temperature

정인성*, 이승우*, 김민성*, 구할본*, 박계춘**

(In-Seong Jeong*, Seung-Woo Lee*, Min-Sung Kim, Hal-Bon Gu*,Gye-Choon Park**)

Abstract

Spinel $LiMn_{2-y}Mg_yO_4$ powder was prepared solid-state method by calcining the mixture of $LiOH \cdot H_2O$, MnO_2 and MgO at 800℃ for 36h. To investigate the effect of temperature for cycle behaviour of cathode material during cycling, charge-discharge experiments and initial impedance spectroscopy performed by the condition of the charge-discharge temperature. Initial charge-discharge capacity was gradually increased by rising charge-discharge temperature. However, capacity was suddenly decreased at high temperature during cycling. Capacity at low temperature was almost constant during cycling. It confirmed because Mn dissolution is more serious at high temperature than at low temperature.

Key Words : $LiMn_2O_4$, $LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O_4$, Cathode material, AC impedance

1. 서 론

1990년에 부극에 탄소를 사용한 리튬 이온 전지는 기존 리튬 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 산화물이 많이 사용되고 있다[1,2].

정극에 사용되는 리튬 금속 산화물로는 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$와 같은 층상형 혼합물이 많이 사용되어 왔으나, 최근에는 Co나 Ni보다 가격이 저렴한 3차원 스피넬 구조의 $LiMn_2O_4$[3,4]가 리튬 이온 전지의 정극 물질로 많이 연구되고 있다. 그러나, $LiMn_2O_4$는 충방전이 진행되는 동안 Jahn-Teller 변형과 Mn의 용해 등에 의하여 급격한 용량 감소가 나타나는 단점이 있다.

본 연구에서는 순수한 $LiMn_2O_4$ 정극 활물질의 단점을 보완하기 위해 Mn 일부를 Mg^{2+} 양이온으로 치환하여 제조한 $LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O_4$ 정극 활물질에 대해 충방전 온도의 변화에 따른 충방전 특성을 분석하고, 충방전 용량 감소의 원인을 분석하기 위하여 충방전 전과 후의 충방전 용량의 온도 의존성과 AC 임피던스의 변화에 대한 연구 결과를 보고한다.

* 전남대학교 전기공학과

(광주 광역시 북구 용봉동 300,

Fax: 062-530-0077, E-mail: u96980914@chonnam.ac.kr)

** 목포대학교 전기제어공학부

2. 시료제조 및 실험방법

2-1. $LiMn_{2-y}Mg_yO_4$의 제조

본 연구에서 사용한 정극 활물질 $LiMn_{2-y}Mg_yO_4$는 출발 물질 $LiOH \cdot H_2O$, MnO_2, MgO를 각각의 몰

비에 따라 에탄올 중에서 혼합하고, 100℃에서 1시간 동안 진공 건조한 후 pellet형태로 만들어 800℃에서 36시간 동안 열처리하였다. 열처리된 각각의 $LiMn_{2-y}Mg_yO_4$ 시료를 Quartz 유발에서 미세하게 분쇄하여, 분체 325mesh에 통과시켰다. 이때, 분말의 입사경은 44㎛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℃로 진공 건조하여 제조하였다.

대향 전극은 Li 금속을 사용하였으며, 대향 전극의 면적은 2.5cm x 2.5cm로 하여 전지 성능이 정극에 의해 결정되도록 하였다. 전해액으로는 1M $LiClO_4$/PC(Merck Co.) 전해액을 사용하였다.

2-4. 충방전 및 AC 임피던스 측정

$LiMn_{2-y}Mg_yO_4$ 정극 활물질의 AC 임피던스 측정을 위해 glove box내에 구성한 $Li/LiMn_{2-y}Mg_yO_4$ cell에 대해 Zahner Electrik사의 IM6 Impedance Measurement System을 이용하여 AC 임피던스를 측정하였으며, 이때 주파수 범위는 5mHz ~ 2MHz 이었고, 진폭은 10mV이었다. 또한, 3.0 ~ 4.3V 범위에서 0.1mA/cm^{2}의 정전류밀도로 충방전을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. $LiMn_2O_4$ 정극 활물질의 온도 의존성

그림 1은 $LiMn_2O_4$ 정극 활물질로 제조된 $LiMn_2O_4$/Li cell에 대한 충방전 온도에 따른 방전 용량 특성의 변화를 나타내고 있다. -10℃에서 충방전한 경우에는 첫 번째 싸이클에서 58mAh/g 정도의 방전 용량을 나타냈고, 25번째 싸이클 후에는 약 40mAh/g 정도의 방전 용량을 보이며 안정하였다. 이러한 방전 용량의 특성은 충방전 온도의 증가와 함께 초기 방전 용량이 증가하였지만, 충방전 싸이클이 진행됨에 따라 방전 용량의 감소율은 점점 커지는 특성을 나타냈다. 50℃에서 충방전한 경우에는 첫 번째 싸이클에서 121mAh/g 정도의 높은 방전 용량을 보였으나, 25번째 싸이클 후에는 용량이 급격하게 감소하여 약 52mAh/g을 나타내며 첫 번째 싸이클의 절반 정도로 싸이클 특성이 매우 불안정한 것으로 나타났다. 온도에 따른 충방전 특성에서는 20℃에서 충방전한 경우가 첫 번째 싸이클에서 115mAh/g 정도의 방전 용량을 나타냈고, 25번째 사이클에서 약 87mAh/g 정도의 방전 용량을 보이며 가장 안정된 충방전 특성을 나타냈

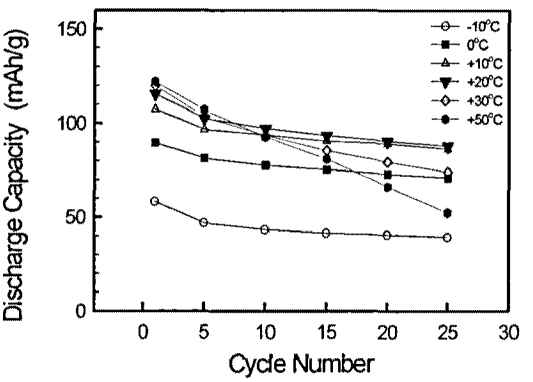

그림 1. $LiMn_2O_4$의 방전 용량에 대한 온도 의존성.

Fig. 1. Effect of temperature for discharge property of $LiMn_2O_4$.

다. 이것은 충방전 온도가 증가함에 따라 $LiMn_2O_4$ 정극 활물질의 용량 감소의 주요한 원인이 되는 Mn의 용해가 급속히 진행되기 때문으로 판단되었다. 또한, -20℃에서도 같은 조건으로 충방전을 행하였지만 충방전 용량은 전혀 나타나지 않았다. 따라서, 본 연구에서는 온도 변화에 따른 리튬 이온의 이동성 및 정극에서의 임피던스 변화를 알아보기 위하여 충방전 온도 변화에 따른 AC 임피던스를 측정하였다.

그림 2와 표 1은 $LiMn_2O_4$/Li cell에 대하여 충방전 시험 전의 AC 임피던스 측정 결과와 임피던스 값의 변화를 나타내고 있다. -20℃에서는 전해질 저항 (Rs)이 167Ω정도, 정극 저항 (Rct)이 7520Ω 정도로 큰 값을 나타내고 있다. 또한, 캐패시턴스 (Cs)는 448435mF 정도, 확산 계수 (D)는 5.5×10^{-11} 정도를 나타냈다. 이와 같은 높은 임피던스는 이 온도에서 충방전 용량이 전혀 나타나지 않는 요인이 된다. 50℃에서는 전해질 저항이 21Ω 정도, 정극 저항이 25Ω

정도로 매우 낮은 값을 나타내고 있으며, 캐패시턴스와 확산 계수는 각각 5749μF 정도와 1.0×10^{-9} 정도로 안정된 값을 나타냈다. 이와같이, 충방전 시험 전의 임피던스 특성은 충방전 온도가 점점 상승함에 따라 전해질저항, 정극 저항, 캐패시턴스가 점점 작아지고, 확산 계수는 점점 높아지는 경향을 나타내 충방전 온도 증가에 따라 임피던스 특성이 안정화되는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 충방전 시험에서 충방전 온도가 높은 경우에 초기의 충방전 용량이 높은 것과 일치한다

3. 2. $LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O_4$ 정극 활물질의 온도 의존성

그림 3은 $LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O_4$ 정극 활물질로 제조된 $LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O_4$/Li에 대한 충방전 온도에 따른 방전 용량 특성의 변화를 나타내고 있다. Mg가 치환된 $LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O_4$ 정극 활물질은 $LiMn_2O_4$ 정극 활물질과 비슷한 방전 특성을 나타냈으며, -10℃에서는 방전 용량이 매우 적고 충방전이 진행되어도 용량 변화가 거의 없었다. 그리고, 충방전 온도가 점점 높아짐에 따라 초기 방전 용량은 증가하지만, 충방전이 진행되는 동안 용량 감소율은 더 크게 나타났다. 그러나, $LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O_4$ 정극 활물질은 모든 충방전

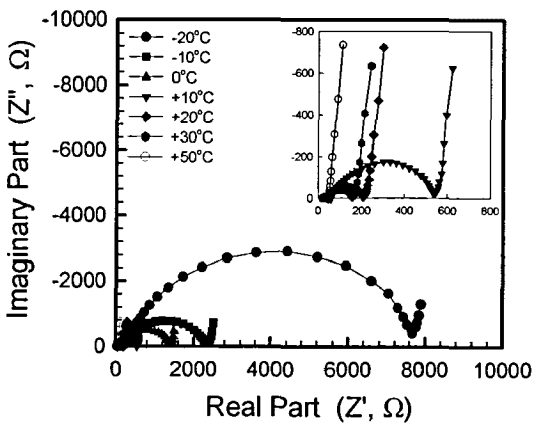

그림 2. $LiMn_2O_4$의 AC 임피던스에 대한 온도 의존성(충방전 전).

Fig. 2. Effect of temperature for AC impedance of $LiMn_2O_4$ before cycling.

표 1. $LiMn_2O_4$의 AC 임피던스 값에 대한 온도 의존성(충방전 전).

Table 1. Effect of temperature AC impedance value of $LiMn_2O_4$ before cycling.

temp. (℃)	Rs (Ω)	Rct (Ω)	Cs (mF)	Ls (μH)	D
-20	167.4	7517	448435.29	3.984	5.5×10^{-11}
-10	107.9	2238.1	19112.703	5.706	2.7×10^{-11}
0	75.57	1336.4	7139.209	8.240	1.2×10^{-10}
10	57.68	483.02	1119.891	9.736	7.0×10^{-10}
20	45.38	162.62	114.801	12.013	1.8×10^{-9}
30	41.62	115.78	53.651	11.904	1.4×10^{-9}
50	20.9	24.28	5.749	21.724	1.0×10^{-9}

온도에서 $LiMn_2O_4$ 정극 활물질에 비하여 높고 안정된 충방전 특성을 나타냈다. 이것은 Mn가 치환된 $LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O_4$ 정극 활물질이 $LiMn_2O_4$에 비하여 안정된 결정 구조가 형성되었기 때문으로 판단되었다 [3,4].

-10℃에서 충방전한 경우에는 첫 번째 싸이클에서 70mAh/g 정도의 방전 용량을 나타냈고, 25번째 싸이클 후에는 약 61mAh/g 정도의 방전 용량을 보이며 안정하였다. 이것은 같은 온도에서 충방전 시험한 $LiMn_2O_4$ 정극 활물질에 비하여 25번째 싸이클에서 50%이상 높은 것으로 우수한 특성을 나타내고 있다. 50℃에서 충방전한 경우에는 첫 번째 싸이클에서 123mAh/g 정도의 높은 방전 용량을 보였으나, 25번째 싸이클 후에는 88mAh/g 정도의 방전 용량을 나타냈다. 50℃에서 충방전한 경우에도 같은 온도에서 충방전 시험한 $LiMn_2O_4$ 정극 활물질에 비하여 25번째 싸이클에서 70%이상 높은 값을 나타냈다. $LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O_4$ 정극 활물질에서는 30℃에서 가장 높고 안정된 충방전 용량을 나타냈다. 이상의 결과들은 $LiMn_2O_4$ 정극 활물질에서와 같이 Mn 용해 및 임피던스 특성 그리고 전해질 열화와 관련이 있는 것으로 판단된다. 이에 대한 원인을 연구하기 위하여 $LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O_4$ 정극 활물질에 대해서도 AC 임피던스 특성을 조사하였다.

그림 4와 표 2은 $LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O_4$/Li cell에 대하여 충방전 시험 전의 AC 임피던스 측정 결과와 임피던

스 값의 변화를 나타내고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이, $LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O_4$ 정극 활물질에 대한 임피던스

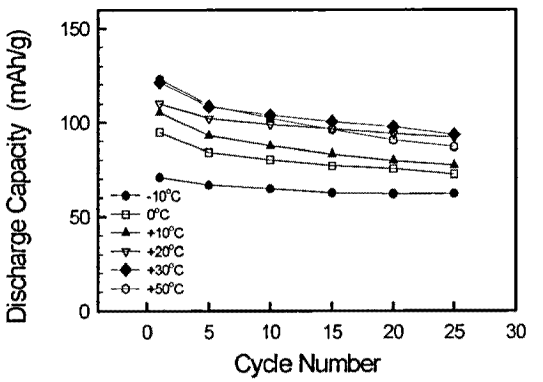

그림 3. $LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O_4$의 방전 용량에 대한 온도 의존성.

Fig. 3. Effect of temperature for discharge property of $LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O_4$.

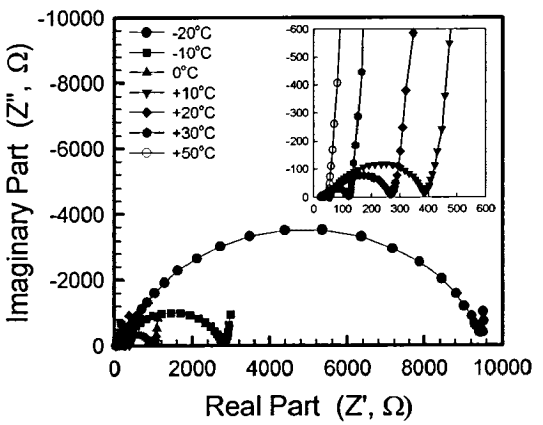

그림 4. $LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O_4$의 AC 임피던스에 대한 온도 의존성(충방전 전).

Fig. 4. Effect of temperature for AC impedance of $LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O_4$ before cycling.

특성에서도 $LiMn_2O_4$ 정극 활물질과 비슷한 특성을 나타내는 것을 알 수 있었다. -20℃에서는 전해질 저항 (Rs)이 216Ω정도, 정극 저항 (Rct)이 특성을 나타내는 것을 알 수 있었다. -20℃에서는 피던스 특성에서도 $LiMn_2O_4$ 정극 활물질과 비슷한 전해질 저항 (Rs)이 216Ω정도, 정극 저항 (Rct)이 9237Ω 정도로 큰 값을 나타냈으며, 캐패시턴스 (Cs)는 390069mF 정도, 확산 계수 (D)는 4.2×10^{-11} 정도를 나타냈다. 이렇게 높은 임피던스 값 때문에 -20℃의 낮은 온도에서는 충방전 용 량이 나타나지 않은 것으로 판단되었다. 또, 50℃에서는 전해질 저항이 23Ω

표 2. $LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O_4$의 AC 임피던스 값에 대한 온도 의존성(충방전 전).

Table 2. Effect of temperature AC impedance value of $LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O_4$ before cycling.

temp. (℃)	Rs (Ω)	Rct (Ω)	Cs (mF)	Ls (μH)	D
-20	216.1	9237	390069.0	2.73	4.2×10^{-11}
-10	140.1	2664	30956.86	4.10	6.8×10^{-11}
0	75.38	909.5	3089.445	7.37	7.6×10^{-10}
10	57.96	329.4	399.119	10.07	2.0×10^{-9}
20	51.39	215.2	236.226	10.34	1.0×10^{-9}
30	33.82	88.78	43.816	13.88	3.6×10^{-8}
50	23.07	25.02	4.003	26.08	9.7×10^{-8}

정도, 정극 저항이 25Ω 정도의 값을 나타내고 있으며, 캐패시턴스와 확산 계수는 각각 4003μF 정도와 9.7×10^{-8} 정도로 안정된 값을 나타냈다. 모든 온도에서 $LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O_4$ 정극 활물질이 $LiMn_2O_4$ 정극 활물질에 비하여 전반적으로 안정된 임피던스 특성을 보이는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서 $LiMn_{2-y}Mg_yO_4$ 정극 활물질에 대하여, 충방전 온도에 따른 충방전 및 AC 임피던스 분석에 대한 연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. $LiMn_2O_4$ 정극 활물질은 충방전 온도가 증가함에 따라

초기 방전 용량은 증가하였지만, 싸이클이 진행되는 동안 방전 용량이 급격히 감소하였다.

2. $LiMn_2O_4$와 $LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O_4$ 정극 활물질에 대한 충방전 시험 전의 AC 임피던스 분석 결과, 충방전 온도가 증가함에 따라 초기 임피던스는 크게 감소하였다. 이것은 방전 용량과 밀접한 관계가 있었다.
3. $LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O_4$ 정극 활물질은 $LiMn_2O_4$와 비슷한 경향의 충방전 특성을 나타냈지만, 모든 충방전 온도에서 $LiMn_2O_4$에 비하여 높고 안정된 충방전 특성을 나타냈다. 이것은 Mg 치환에 따라 안정된 결정구조를 형성하였기 때문으로 판단되었다.

참고 문헌

[1] I. S. Jeong, J. U. Kim and H. B. Gu, "Electrochemical Properties of $LiMg_yMn_{2-y}O_4$ 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, 김종욱, 구할본, 김형곤, 손명모, "$LiMn_{2-y}M_yO_4$ 정극 활물질의 전기화학적 특성/I. $LiMn_{2-y}Mg_yO_4$의 결정 구조 및 AC Impedance 특성", 한국전기전자재료학회 논문지, Vol. 14, No. 4, pp. 309 - 315, 2001.

[4] 정인성, 김종욱, 구할본, 김형곤, 손명모, 박복기 "$LiMn_{2-y}M_yO_4$ 정극 활물질의 전기화학적 특성 /II. $LiMn_{2-y}Mg_yO_4$(M=Zn, Mg)의 충방전 및 순환전위전류 특성", 한국전기전자재료학회 논문지, Vol. 14, No. 4, pp. 316 - 322, 2001.