Mg와 Zn이 치환된 $LiMn_2O_4$ 정극 활물질의 제조 및 특성 분석

Preparation and Analysis of $LiMn_2O_4$ Cathode Material substituted Mg and Zn

정인성*, 구할본**, 한규승***
(In-Seong Jeong*, Hal-Bon Gu**, Kyoo-Seung Han***)

Abstract

Spinel $LiMn_2O_4$ and $LiMn_{1.9}Mg_{0.05}Zn_{0.05}O_4$ powders were synthesized by solid-state method at 800℃ for 36h. Crystal structure and electrochemical properties were analyzed by X-ray diffraction, charge-discharge test, cyclic voltammetry and ac impedance to $LiMn_2O_4$ and $LiMn_{1.9}Mg_{0.05}Zn_{0.05}O_4$. All cathode material showed spinel structure in X-ray diffraction. $LiMn_{1.9}Mg_{0.05}Zn_{0.05}O_4$/Li cell substituted Mg^{2+} and Zn^{2+} showed excellent discharge capacities than other cells, which it presented about 120mAh/g at the 1st cycle and about 73mAh/g at the 250th cycle, respectively. AC impedance of $LiMn_{1.9}Mg_{0.05}Zn_{0.05}O_4$/Li cells showed the similar resistance of about 65~110Ω before cycling.

Key Words : $LiMn_2O_4$, Cathode material, Crystal phase, Charge-discharge, AC impedance

1. 서 론

휴대용 기기들의 급속한 발달과 함께 전지 전압 및 에너지 밀도가 높고, 전지 수명이 긴 장점을 가진 리튬 이온 전지가 휴대용 기기들의 전원으로 많이 사용되고 있다. 리튬 이온 전지는 부극에 탄소를 사용하기 때문에, 정극에는 리튬 이온을 포함하고 있는 리튬 금속 산화물[1-3]이 많이 사용되고 있다.

리튬 이온 전지의 정극에 사용되는 리튬 금속 산화물로는 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$와 같은 층상형 혼합물이 많이 사용되어 왔으나, 최근에는 Co 또는 Ni보다 가격이 저렴한 스피넬 구조의 $LiMn_2O_4$가 많이 연구되고 있다. 그러나, $LiMn_2O_4$는 충방전이 진행되는 동안 전해액과 정극사이의 반응에 의해 Mn이 용해되어 급격한 용량 감소가 나타나는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여, Mn이 차지하고 있는 16d 자리에 Mg, Zn, Fe, Li 등으로 치환하여 제조된 $LiMn_{2-y}M_yO_4$ 정극 활물질은 매우 안정된 싸이클 특성을 나타냈다. 따라서, Mn이 차지하고 있는 16d 자리에 금속 양이온을 치환함에 따라 $LiMn_2O_4$의 싸이클 특성을 개선할 수 있고, 치환 물질의 치환량에 따라 전기화학적 특성을 더욱 개선시킬 수 있음을 알 수 있었다[4-6].

본 연구에서는 기존의 연구 결과에서 우수한 싸이클 특성을 보였지만, 아직도 충방전이 진행되는 동안 충방전 용량이 감소하는 경향을 나타내는 정극 활물질에 대하여 더욱 안정된 전기화학적 특성을 얻기 위해 Mn 일부를 Mg^{2+}와 Zn^{2+}을 복합치환하여 $LiMn_{2-y}M_yO_4$를 제조하고, 금속 양이온 복합치환에 따른 결정 구조 및 전기화학적 특성을 X-선 회절, 충방전 시험, 순환전압전류법 및 교류 임피던스 특성 등을 통하여 연구하였다.

* : 충남대학교 신소재연구소
(대전광역시 유성구 궁동 220번지,
Fax: 042-823-0487
E-mail : kooroom@hanmail.net)
** : 전남대학교 전기공학과
*** : 충남대학교 정밀공업화학과

2. 시료제조 및 실험방법

2.1 $LiMn_{2-y}M_yO_4$의 제조

본 연구에서 사용한 정극 활물질 $LiMn_{2-y}M_yO_4$는 출발 물질 $LiOH \cdot H_2O$ (Aldrich, 99.95%), MnO_2 (Aldrich, 95+%), MgO (Aldrich, 99.95%), ZnO (Aldrich, 99.95%)를 각각의 몰 비에 따라 에탄올 중에서 혼합하고, 100℃에서 1시간 동안 진공

건조한 후 pellet형태로 만들어 800℃에서 36시간동안 열처리하였다. 열처리된 각각의 $LiMn_{2-y}M_yO_4$ 시료를 Quartz 유발에서 미세하게 분쇄하여, 분체 325mesh에 통과시켰다. 이때, 입자의 크기는 44㎛ 이하였다.

2.2 정극의 제조

정극 제조는 80wt%의 정극 활물질, 도전재인 sp-270 15wt% 및 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 건조하였다.

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

2.3 정극 활물질의 결정 구조 분석

정극 제조에 사용된 각각의 $LiMn_{2-y}M_yO_4$ 분말에 대하여 Rigaku사의 Dmax/1200 X-선 회절 분석기를 사용하여 결정 구조를 분석하였다. 주사범위(=2θ)는 5° ~ 70°였고, 주사 속도는 2°/min이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화시킨 $CuK\alpha_1$ (1.5405Å)선이었다.

2.4 전기화학적 특성 분석

$LiMn_{2-y}M_yO_4$/Li 셀의 교류 임피던스 측정을 위해 glove box내에 구성한 $LiMn_{2-y}M_yO_4$/Li 셀에 대해 Zahner Electrik사의 IM6 Impedance Measurement System을 이용하였으며, 이때 주파수 범위는 5mHz ~ 2MHz이었고, 진폭은 10mV이었다. 또한, $LiMn_{2-y}M_yO_4$/Li 셀의 순환전압전류 특성을 분석하기 위해 Wona Tech사의 WBCS3000을 이용하였으며, 주사 범위는 3.0V~4.5V(V vs. Li/Li^+)였고, 주사 속도는 30μV/s였다. 충방전 시험은 3.0V~4.3V(V vs. Li/Li^+) 범위에서 0.1mA/cm^2의 정전류밀도로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 정극 활물질의 결정 구조 분석

그림 1은 Mg와 Zn 치환에 따라 제조된 $LiMn_{2-y}M_yO_4$ 정극 활물질의 결정 구조를 분석하기 위하여 측정한 X-선 회절 분석 결과를 나타내고 있다. 제조된 정극 활물질들은 모두 spinel 구조가 형성되었음을 알 수 있었다. 그러나, Mg 양이온이 치환된 정극 활물질은 43° 부근에서 spinel 구조이외의 다른 피크가 미세하게 생겨나고 있음을 알 수 있다(• 표시). 이런 결과에 대하여 세밀한 분석을 위해 Mg의 첨가량을 0.35까지 증가시켜 보았지만, Mg의 첨가량이 증가하여도 다른 결정 구조의 피크는 나타나지 않았다. 이에 따라, 본 실험에서 제조된 정극 활물질들은 다른 구조는 형성되지 않고, 기본적으로 spinel 구조를 나타내면서 불규칙적인 원자 배열을 갖는 co-spinel 구조가 형성된 것으로 판단된다. 이러한 원인에 대해서는 명확하게 밝혀지진 않았으나, Mn의 일부에 치환된 Mg 양이온들이 Mn 자리를 완전히 차지하지 못하여 규칙적인 spinel 구조가 형성되지 못 하였기 때문으로 판단된다. 이러한 특성은 Mg와 Zn이 복합치환된 정극 활물질에서도 같은 결과가 나오는 것을 알 수 있었다. 정극 활물질의 전기화학적 특성은 결정 구조의 성장 정도와 밀접한 관계가 있는 것으로 보고되고 있는데[1], 본 연구에서 제조된 $LiMn_{2-y}M_yO_4$ 정극 활물질들은 모두 spinel 구조가 형성되었지만, Mg와 Zn 양이온의 치환량에 따라 결정 구조의 성장 정도가 다소 달라져 전기화학적 특성도 변화할 것으로 판단된다.

3.2 정극 활물질의 전기화학적 분석

그림 2는 Mg와 Zn 양이온 치환량에 따라 제조된 $LiMn_2O_4$ and $LiMn_{1.9}Mg_{0.05}Zn_{0.05}O_4$/Li 셀의 방전 용량을 나타내고 있다. Mg와 Zn이 각각 0.05몰씩 복합치환된 $LiMn_{1.9}Mg_{0.05}Zn_{0.05}O_4$/Li 셀은 순수한 $LiMn_2O_4$/Li 셀에 비하여 높고 안정된 싸이클특성을 나타냈다. $LiMn_{1.9}Mg_{0.05}Zn_{0.05}O_4$/Li 셀은 첫 번

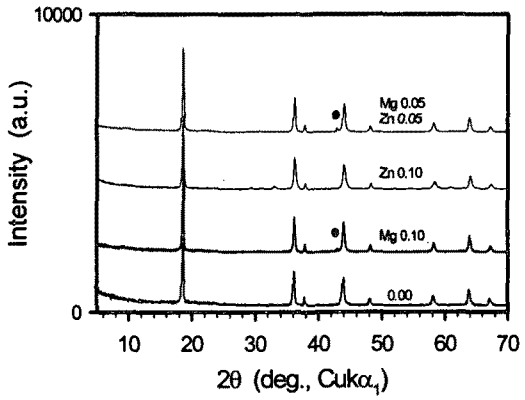

그림 1. $LiMn_{2-y}M_yO_4$의 X-선 회절 분석.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $LiMn_{2-y}M_yO_4$.

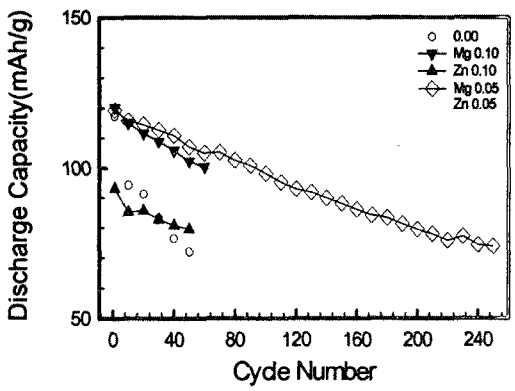

그림 2. $LiMn_{2-y}M_yO_4$/Li 셀의 방전 용량.

Fig. 2. Discharge capacity of $LiMn_{2-y}M_yO_4$/Li cell.

째 싸이클에서 약 120mAh/h의 방전 용량을 보였고, 250번째 싸이클에서는 약 73mAh/g의 방전 용량을 보였다. 이러한 현상은 16d의 Mn 자리를 Mg-O 또는 Zn-O의 원자간 결합력과 이온 반경이 서로 다른 Mg와 Zn이 동시에 치환됨에 따라 결정 구조에 대해 서로 보완하는 역할을 하여 Mg 또는 Zn만 치환된 정극 활물질에 비하여 안정된 결정 구조를 형성하기 때문으로 판단된다.

그림 3은 Mg와 Zn 양이온이 0.05몰씩 치환된 $LiMn_{1.9}Mg_{0.05}Zn_{0.05}O_4$/Li 셀에 대한 순환전압전류

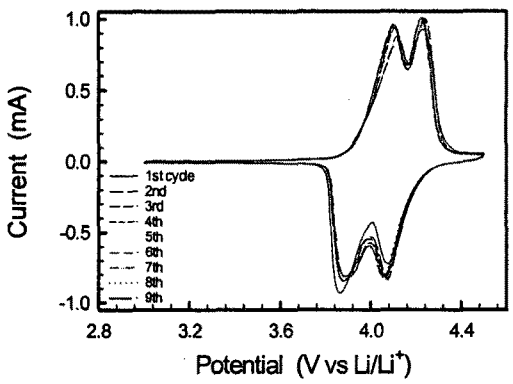

그림 3. $LiMn_{1.9}Mg_{0.05}Zn_{0.05}O_4$/Li 셀의 순환전압전류 특성.

Fig. 3. Cyclic voltammogram of $LiMn_{1.9}Mg_{0.05}Zn_{0.05}O_4$/Li cell.

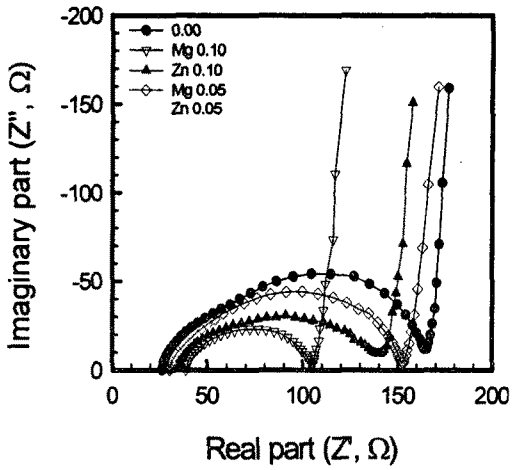

그림 4. 충방전 전의 $LiMn_{2-y}M_yO_4$/Li 셀에 대한 교류 임피던스.

Fig. 4. AC impedance of $LiMn_{2-y}M_yO_4$/Li cell before cycling.

표 1. 충방전 전의 $LiMn_{2-y}M_yO_4$/Li 셀에 대한 교류 임피던스 값.

Table 1. AC impedance value of $LiMn_{2-y}M_yO_4$/Li cell before cycling.

	Rs (Ω)	Rct (Ω)	Cs (μF)	Ls (μH)	D (cm^2s^{-1})
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}

특성을 측정한 결과를 나타내고 있다. Mg와 Zn 양이온이 0.05몰씩 치환된 정극은 Mg 또는 Zn가 각각 0.1몰씩 단독적으로 치환된 정극과는 달리 각각 4.0V와 4.15V 부근에서 두 개의 산화 피크, 4.1V와 3.9V 부근에서 두 개의 환원 피크를 나타내고 있다. 이러한 현상은 충방전 시험에서 충전과 방전 과정에서 각각 두 개의 평탄 영역들이 나타나는 것과 일치하는 것이다. 또한, Mg와 Zn 양이온이 0.05몰씩 복합치환된 정극은 Mg 또는 Zn가 각각 0.1몰씩 단독적으로 치환된 정극들에 비하여 첫 번째 싸이클부터 산화·환원 피크의 크기가 크

고, 여러 싸이클이 진행되는 동안에도 여전히 피크의 크기가 크고 안정된 특성을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이런 결과도 싸이클 진행동안 안정된 방전 용량을 나타냈던 충방전 시험 결과와 일치하는 것이다. 이러한 결과들에 대한 원인은 명확하지 않지만, X-선 회절 분석 결과와 같이 결정구조가 안정됐기 때문으로 판단된다[7].

그림 4는 $LiMn_{2-y}M_yO_4$/Li 셀에 대한 충방전 시험 전의 교류 임피던스 측정 결과이고, 이 교류 임피던스로부터 구한 값들은 표 1에 나타내었다. 모든 셀의 전해액 저항(Rs)은 금속 양이온 치환량에 관계없이 32~35Ω정도를 나타내었다. 순수한 $LiMn_2O_4$/Li 셀은 충방전 시험 전에 약 135Ω의 정극 저항(Rct), 약 7600μF의 캐패시턴스(Cs), 약 17μH의 인덕턴스(Ls) 그리고 약 $10^{-9}cm^2s^{-1}$ 의 확산계수(D) 값을 나타냈다. 반면에, 금속 양이온이 치환된 정극 활물질들의 충방전 시험 전의 정극 저항은 65~112Ω, 캐패시턴스는 22000~63200μF, 인덕턴스는 12~14μH 그리고 확산 계수는 $10^{-8}cm^2s^{-1}$정도를 나타내며, 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. 직선부분의 기울어진 정도의 변화는 셀 내부에서 리튬 이온 확산 속도를 의미한다. 이온 확산 속도를 실제 계산하면 표 1에 나타낸 바와 같고, Mg 또는 Zn을 0.1몰 단독 치환하거나 Mg와 Zn을 0.05몰씩 복합치환한 정극 활물질들의 이온 확산 속도가 순수한 $LiMn_2O_4$ 보다 1승 정도 빠르게 나타났다. 이러한 초기 임피던스의 안정성은 싸이클 진행동안의 전기화학적 특성과 매우 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서 Mg와 Zn을 치환하여 제조한 $LiMn_2O_4$와 $LiMn_{1.9}Mg_{0.05}Zn_{0.05}O_4$ 정극 활물질에 대한 결정 구조 및 전기화학적 특성을 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. X-선 회절 분석 결과, $LiMn_2O_4$와 $LiMn_{1.9}Mg_{0.05}Zn_{0.05}O_4$ 정극 활물질은 spinel 구조가 형성되었다.
2. Mg와 Zn이 복합치환된 정극 활물질은 첫 번째 싸이클에서 약 120mAh/g의 방전 용량을 나타냈고, 250번째 싸이클에서 약 73mAh/g의 방전 용량을 보이며 가장 안정된 싸이클 특성을 나타냈다. 이것은 안정된 결정 구조 및 임피던스 특성과 관계가 있는 것으로 판단되었다.
3. 초기 교류 임피던스 분석에서도 금속 양이온이 치환된 정극 활물질들이 순수한 $LiMn_2O_4$에 비하여 안정된 임피던스 특성을 나타내는 것을 확인하였다.

참고 문헌

[1] 정인성, 송희웅, 이 진, 박계춘, 박복기, 구할본, "열처리 조건에 따른 $LiMn_2O_4$ 정극 활물질의 결정 구조와 전기화학적 특성의 변화", 한국전기전자재료학회 논문지, Vol. 12, No. 4, pp. 354 - 360, 1999.

[2] 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, Vol. 102, pp. 55 - 59, 2001.

[3] 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, Vol. 97-98, pp. 450-453, 2001.

[4] 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.

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

[6] 정인성, 구할본, 김종욱, 손명모, 이헌수, "$LiMn_{2-y}M_yO_4$ 정극 활물질의 전기화학적 특성/III. $LiMn_{2-y}Mg_yO_4$의 충방전 특성과 AC 임피던스의 온도 의존성", 한국전기전자재료학회 논문지, Vol. 14, No. 8, pp. 663 - 669, 2001.

[7] 정인성, 정해덕, 구할본, "Mg와 Zn의 복합치환에 따른 $LiMn_{2-y}M_yO_4$ 정극 활물질의 결정 구조 및 전기화학적 특성", 한국전기전자재료학회 논문지, Vol. 15, No. 4, pp. 361 - 366, 2002.