

LiMn_{2-y}M_yO₄ 정극 활물질의 전기화학적 특성

III. LiMn_{2-y}Mg_yO₄의 충방전 특성과 AC 임피던스의 온도 의존성

The Electrochemical Characterization of LiMn_{2-y}M_yO₄ Cathode Material III. The Effect of Temperature on the Charge-discharge Property and AC Impedance of LiMn_{2-y}Mg_yO₄

정인성*, 구할본*, 김종욱**, 손명모***, 이현수***

(In-Seong Jeong*, Hal-Bon Gu*, Jong-Uk Kim**, Myung-Mo Son***, Heon-Soo Lee***)

Abstract

Spinel LiMn₂O₄ and LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O₄ powder was synthesized with solid-state method by calcining the mixture of LiOH·H₂O, MnO₂ and MgO at 800°C for 36h in an air atmosphere. To investigate the effect of temperature on the cycle performance of cathode material during cycling, charge-discharge experiments and ac impedance measurement were performed. Initial discharge capacity was gradually increased with the increase of charge-discharge temperature. Discharge capacity at high temperature was suddenly decreased during cycling. On the other hand, discharge capacity at low temperature was almost constant during cycling. It confirmed that Mn dissolution is serious at high temperature than at low temperature. LiMn₂O₄ and LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O₄ showed the best capacity and stability at room temperature.

Key Words : LiMn₂O₄, LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O₄, Cathode material, AC impedance

1. 서론

최근, 소형 전자기기 분야의 급속한 기술이 발달함에 따라, 고에너지 밀도를 가지고 있는 리튬 전지에 대한 연구가 진행되고 있다. 특히, 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 LiCoO₂[3], LiNiO₂[4]와 같은 층상형 혼합물이 많이 사용되어 왔으나, 최근에는 Co나 Ni보다 가격이 저렴한 3차원 스피넬 구조의 LiMn₂O₄[5,6]가 리튬 이온 전지의 정극 물질로 많이 연구되고 있다. 그러나, LiMn₂O₄는 충방전이 진행되는 동안 Jahn-Teller 변형[7]과 Mn의 용해 등에 의하여 급격한 용량 감소가 나타나는 단점이 있다.

본 연구에서는 순수한 LiMn₂O₄ 정극 활물질의 단점을 보완하기 위해 Mn 일부를 Mg²⁺ 양이온으로 치환하여 제조한 LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O₄ 정극 활물질에 대해 충방전 온도의 변화에 따른 충방전 특성을 분석하

* : 전남대학교 전기공학과
(광주광역시 북구 용봉동 300번지,
Fax : 062-530-0077
E-mail : u9698014@chonnam.ac.kr)

** : 전북대학교 전자정보사업단
*** : 대구공업대학 세라믹신소재과
2001년 6월 12일 접수, 2001년 7월 2일 1차심사완료
2001년 7월 23일 2차심사완료

고, 충방전 용량 감소의 원인을 분석하기 위하여 충방전 전과 후의 충방전 용량의 온도 의존성과 AC 임피던스의 변화에 대한 연구를 수행하였다.

2. 시료제조 및 실험방법

2.1 $\text{LiMn}_{2-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$ 의 제조

본 연구에서 사용한 정극 활물질 $\text{LiMn}_{2-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$ 는 출발 물질 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, MnO_2 , MgO 를 각각의 몰 비에 따라 에탄올 중에서 혼합하고, 100°C에서 1시간 동안 진공 건조한 후 pellet형태로 만들어 800°C에서 36시간 동안 열처리하였다. 열처리된 각각의 $\text{LiMn}_{2-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$ 시료를 Quartz 유발에서 미세하게 분쇄하여, 분체 325mesh에 통과시켰다. 이때, 입자의 크기는 44 μm 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) solution을 균일하게 혼합한 다음, 가로 세로 각각 2cm의 Al foil에 도포하고, roll press로 압착한 후 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 1M LiClO_4/PC (Merck Co.) 전해액을 사용하였다.

2.3 충방전 및 AC 임피던스 측정

$\text{LiMn}_{2-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$ 정극 활물질의 AC 임피던스 측정을 위해 glove box내에 구성된 $\text{Li}/\text{LiMn}_{2-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$ cell에 대해 Zahner Elektrik사의 IM6 Impedance Measurement System을 이용하여 AC 임피던스를 측정하였으며, 이때 주파수 범위는 5mHz ~ 2MHz 이었고, 진폭은 10mV이었다. 또한, 3.0 ~ 4.3V 범위에서 0.1mA/cm²의 정전류밀도로 충방전을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 LiMn_2O_4 정극 활물질의 온도 의존성

그림 1은 LiMn_2O_4 정극 활물질로 제조된 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ cell에 대한 충방전 온도에 따른 방전 용량 특성의 변화를 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이, LiMn_2O_4 정극 활물질은 충방전 온도가 저온일 때는 초기에 낮은 방전 용량을 나타내며, 충방

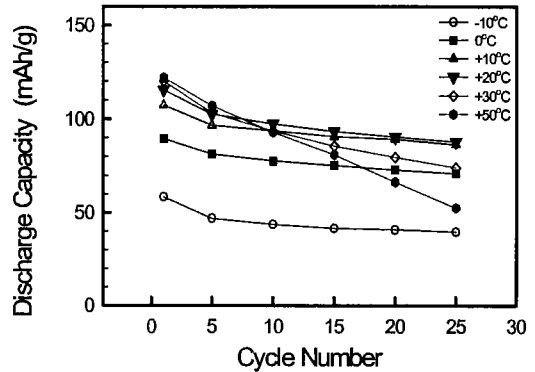


그림 1. $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ cell의 방전 용량에 대한 온도 의존성.

Fig. 1. Effect of temperature on the discharge capacity of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ cell.

전이 진행되어도 방전 용량이 거의 변화하지 않는 안정된 특성을 나타냈다. 즉, -10°C에서 충방전한 경우에는 첫 번째 사이클에서 58mAh/g 정도의 방전 용량을 나타냈고, 25번째 사이클 후에는 약 40mAh/g 정도의 방전 용량을 보이며 안정하였다. 이러한 방전 용량의 특성은 충방전 온도의 증가와 함께 초기 방전 용량이 증가하였지만, 충방전 사이클이 진행됨에 따라 방전 용량의 감소율은 점점 커지는 특성을 나타냈다. 50°C에서 충방전한 경우에는 첫 번째 사이클에서 121mAh/g 정도의 높은 방전 용량을 보였으나, 25번째 사이클 후에는 용량이 급격하게 감소하여 약 52mAh/g을 나타내며 첫 번째 사이클의 절반 정도로 사이클 특성이 매우 불안정한 것으로 나타났다. 온도에 따른 충방전 특성에서는 20°C에서 충방전한 경우가 첫 번째 사이클에서 115mAh/g 정도의 방전 용량을 나타냈고, 25번째 사이클에서 약 87mAh/g 정도의 방전 용량을 보이며 가장 안정된 충방전 특성을 나타냈다. 이것은 충방전 온도가 증가함에 따라 LiMn_2O_4 정극 활물질의 용량 감소의 주요한 원인이 되는 Mn의 용해가 급속히 진행되기 때문으로 판단되었다. 즉, 저온에서는 낮은 온도 때문에 리튬 이온의 이동이 극도로 저하되어 초기 방전 용량은 낮지만 사이클 진행동안 Mn 용해가 거의 일어나지 않아 안정된 사이클 특성을 보이고, 고온에서는 리튬 이온의 이동이 활발하게 일어나기 때문에 초기 방전 용량은 높지만 사이클 진행동안 높은 온도에 의한 Mn의 용해가 급속히 진행되어 방전 용량이 크게 감소되며, 실온 부근에서

는 리튬 이온의 이동이 활발하게 일어나면서도 Mn 용해가 작기 때문으로 판단된다. 이상의 결과는 Sun[8]이나 Song[9]등의 보고와 일치하고 있다. 또한, -20℃에서도 같은 조건으로 충방전을 행하였지만 충방전 용량은 전혀 나타나지 않았다. 따라서, 본 연구에서는 온도 변화에 따른 리튬 이온의 이동성

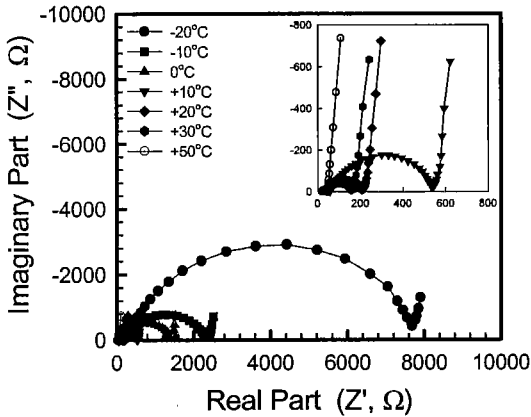


그림 2. LiMn₂O₄/Li cell의 AC 임피던스에 대한 온도 의존성(충방전 전).

Fig. 2. Effect of temperature on the AC impedance of LiMn₂O₄/Li cell before cycling.

표 1. LiMn₂O₄/Li cell의 AC 임피던스 값에 대한 온도 의존성(충방전 전).

Table 1. Effect of temperature on the AC impedance value of LiMn₂O₄/Li cell before cycling.

temp. (°C)	Rs (Ω)	Rct (Ω)	Cs (mF)	Ls (μH)	D (cm ² s ⁻¹)
-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

및 정극에서의 임피던스 변화를 알아보기 위하여 충방전 온도 변화에 따른 AC 임피던스를 측정하였다. 또한, 측정된 AC 임피던스 스펙트럼에 대한 AC 임피던스의 값은 기존에 발표된 논문[10]에 보여진 등가회로와 계산 방법을 기초로 하였다.

그림 2와 표 1은 LiMn₂O₄/Li cell에 대하여 충방전 시험 전의 AC 임피던스 측정 결과와 임피던스 값의 변화를 나타내고 있다. 충방전 시험을 행하기 전의 AC 임피던스는 -20℃에서 커다란 모양의 반원을 나타내는 것을 알 수 있고, 충방전 온도가 점점 올라감에 따라 반원의 크기가 작아지는 것을 알 수 있다. 즉, -20℃에서는 전해질 저항 (Rs)이 167Ω 정도, 정극 저항 (Rct)이 7520Ω 정도로 큰 값을 나타내고 있다. 또한, 캐패시턴스 (Cs)는 448435mF 정도, 확산 계수 (D)는 5.5×10⁻¹¹cm²s⁻¹ 정도를 나타냈다. 이와 같은 높은 임피던스는 이 온도에서 충방전 용량이 전혀 나타나지 않는 요인이 된다. 즉, 저온에서 임피던스 값은 매우 크고, 확산 계수 값은 낮아 리튬 이온의 이동이 극도로 제한되며, 높은 저항에 의한 IR drop에 의하여 충방전 용량이 나타나지 않는 것으로 판단된다.

50℃에서는 전해질 저항이 21Ω 정도, 정극 저항이 25Ω 정도로 매우 낮은 값을 나타내고 있으며, 캐패시턴스와 확산 계수는 각각 5749μF 정도와 1.0×10⁻⁹cm²s⁻¹ 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 일치하는 결과이다.

그림 3과 표 2는 LiMn₂O₄/Li cell에 대하여 충방전 시험 후의 AC 임피던스 측정 결과와 임피던스 값의 변화를 나타내고 있다. 충방전 시험 후의 AC 임피던스 스펙트럼은 충방전 시험 전과는 반대적인 경향을 나타내고 있다. 즉, 충방전 시험 전에는 저온에서 커다란 반원을 그렸지만, 충방전 시험 후에는 반원의 크기에 대한 증가폭이 작았으며, 충방전 온도가 점점 증가함에 따라 반원의 증가폭이 커지며 50℃에서 큰 반원을 나타냈다. -20℃에서는 충방전 시험 전에는 임피던스 측정이 가능하였으나, 충방전 시험 후에는 IR drop에 의하여 충방전 용량이 전혀 나타나지 않아 임피던스를 측정할 수 없었다. -10℃에서 충방전 시험 후의 임피던스는 정극 저항이 1119Ω 정도, 캐패시턴스는 7997.870mF 정도를 나타내며 충방

전 시험 전에 비하여 낮은 값을 나타냈고, 확산 계수는 $2.0 \times 10^{-10} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ 정도를 보이며 충방전 시험 전에 비하여 안정된 임피던스 특성(전해질 저항, 정극 저항 및 캐패시턴스 등은 낮아지고, 확산 계수는 증가함)을 나타냈다. 이것은 충방전 시험 전에 비하여

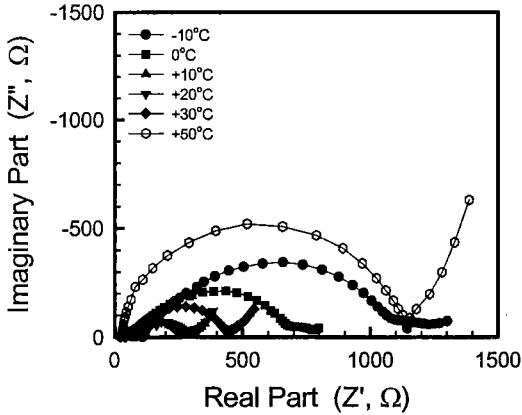


그림 3. LiMn₂O₄/Li cell의 AC 임피던스에 대한 온도 의존성(충방전 후).

Fig. 3. Effect of temperature on the AC impedance of LiMn₂O₄/Li cell after cycling.

표 2. LiMn₂O₄/Li cell의 AC 임피던스 값에 대한 온도 의존성(충방전 후).

Table 2. Effect of temperature on the AC impedance value of LiMn₂O₄/Li cell after cycling.

temp. (°C)	Rs (Ω)	Rct (Ω)	Cs (mF)	Ls (μH)	D (cm ² s ⁻¹)
-10	108.4	1119.6	7997.870	5.733	2.0×10^{-10}
0	76.36	707.14	3108.025	8.366	1.3×10^{-9}
10	58.62	206.93	503.512	10.217	0.4×10^{-9}
20	46.24	250.39	851.132	12.023	0.6×10^{-9}
30	42.59	401.67	3388.577	12.642	0.3×10^{-9}
50	24.48	1120.4	6293.246	19.5	5.3×10^{-10}

정극저항과 캐패시턴스는 각각 1000Ω 정도, 11000mF 정도 감소한 것이고, 확산 계수는 1승 정도 높아진 값이다. 전해질 저항과 인덕턴스(Ls)는 충방전 전과 후에 큰 차이가 없었다. 한편, 50°C에서 충방전 시험 후의 임피던스는 정극 저항이 1120Ω 정도, 캐패시턴스가 6293mF 정도를 나타내, 충방전 시험 전에 비하여 높은 값을 나타냈고, 확산 계수는 $5.3 \times 10^{-10} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ 정도를 보이며 충방전 시험 전에 비하여 1승 정도 낮은 값을 나타냈다. 전해질 저항은 25Ω 정도로 충방전 시험 전에 비하여 5Ω 정도 증가하였음을 알 수 있다. 또한, 충방전 시험 후에는 cell에 따라 또 다른 작은 반원이 나타나는 것을 알 수 있다. 이런 현상에 대한 명확한 원인은 밝혀지지 않았으나, 충방전이 진행되는 동안 정극 표면에 이중층 캐패시턴스가 형성되거나 충방전 과정 동안의 분극 현상 때문으로 판단된다. 이러한 결과들에 의하여, 온도가 증가함에 따라 충방전 용량이 감소하는 것은 AC 임피던스의 변화와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다. AC 임피던스의 변화는 Mn 용해가 주요한 원인인 것으로 판단된다. 그런데, 충방전 온도 증가에 따른 충방전 용량의 감소는 Mn 용해에 의하여 임피던스 특성이 나빠지는 것뿐만 아니라, 50°C의 전해질 저항의 변화에서 알 수 있듯이 높은 온도에서는 충방전동안 전해질의 열화도 발생하여 충방전 용량 감소의 원인이 되는 것으로 판단된다.

3.2 LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O₄ 정극 활물질의 온도 의존성

그림 4는 LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O₄ 정극 활물질로 제조된 LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O₄/Li cell에 대한 충방전 온도에 따른 방전 용량 특성의 변화를 나타내고 있다. Mg가 치환된 LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O₄ 정극 활물질은 LiMn₂O₄ 정극 활물질과 비슷한 방전 특성을 나타냈으며, -10°C에서는 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}O₄ 정극 활물질은 모든 충방전 온도에서 LiMn₂O₄ 정극 활물질에 비하여 높고 안정된 충방전 특성을 나타냈다. 이것은 Mg이 치환된 LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O₄ 정극 활물질이 LiMn₂O₄에 비하여 안정된 결정 구조가 형성되었기 때문으로 판단되었다[10,11].

-10°C에서 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 시험

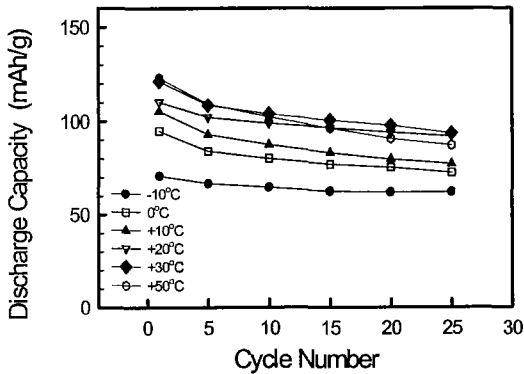


그림 4. LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O₄/Li cell의 방전 용량에 대한 온도 의존성.

Fig. 4. Effect of temperature on the discharge capacity of LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O₄/Li cell.

한 LiMn₂O₄ 정극 활물질에 비하여 25번째 사이클에서 50%이상 높은 것으로 우수한 특성을 나타내고 있다. 50°C에서 충방전한 경우에는 첫 번째 사이클에서 123mAh/g 정도의 높은 방전 용량을 보였으나, 25번째 사이클 후에는 88mAh/g 정도의 방전 용량을 나타냈다. 50°C에서 충방전한 경우에도 같은 온도에서 충방전 시험한 LiMn₂O₄ 정극 활물질에 비하여 25번째 사이클에서 70%이상 높은 값을 나타냈다. LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O₄ 정극 활물질에서는 30°C에서 가장 높고 안정된 충방전 용량을 나타냈다. 즉, 30°C에서 충방전한 정극 활물질은 첫 번째 사이클에서 121mAh/g 정도를 보였고, 25번째 사이클에서는 약 93mAh/g 정도를 보였다. LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O₄ 정극 활물질에 대해서도 -20°C에서 충방전을 행하였으나 충방전 용량은 전혀 나타나지 않았다. 이상의 결과들은 LiMn₂O₄ 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}O₄ 정극 활물질에 대해서도 AC 임피던스 특성을 조사하였다.

그림 5와 표 3은 LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O₄/Li cell에 대하여 충방전 시험 전의 AC 임피던스 측정 결과와 임피던스 값의 변화를 나타내고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이, LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O₄ 정극 활물질에 대한 임피던스 특성에서도 LiMn₂O₄ 정극 활물질과 비슷한 특성을 나타내는 것을 알 수 있었다. -20°C에서는 전해질 저항 (Rs)이 216Ω 정도, 정극 저항 (Rct)이 9237Ω 정

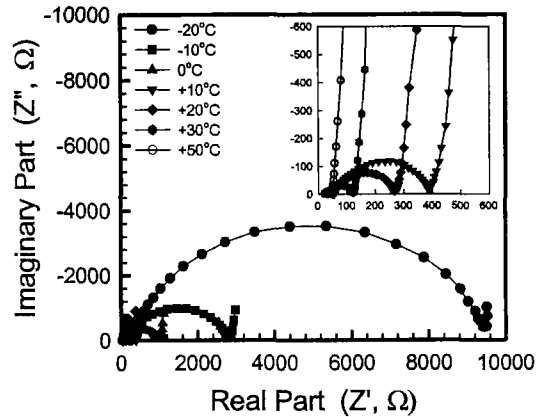


그림 5. LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O₄/Li cell의 AC 임피던스에 대한 온도 의존성(충방전 전).

Fig. 5. Effect of temperature on the AC impedance of LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O₄/Li cell before cycling.

표 3. LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O₄/Li cell의 AC 임피던스 값에 대한 온도 의존성(충방전 전).

Table 3. Effect of temperature on the AC impedance value of LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O₄/Li cell before cycling.

temp. (°C)	Rs (Ω)	Rct (Ω)	Cs (mF)	Ls (μH)	D (cm ² s ⁻¹)
-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

도로 큰 값을 나타냈으며, 캐패시턴스 (Cs)는 390069mF 정도, 확산 계수 (D)는 4.2×10⁻¹¹cm²s⁻¹ 정도를 나타냈다. 이렇게 높은 임피던스 값 때문에 -20°C의 낮은 온도에서는 충방전 용량이 나타나지 않은 것으로 판단되었다. 이것은 LiMn₂O₄ 정극 활물질에 대해서 분석하였던 것처럼 IR drop에 의한 것

으로 판단된다. 또, 50℃에서는 전해질 저항이 23Ω 정도, 정극 저항이 25Ω 정도의 값을 나타내고 있으며, 캐패시턴스와 확산 계수는 각각 4003μF 정도와 $9.7 \times 10^{-8} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ 정도로 안정된 값을 나타냈다. 따라서, 모든 온도에서 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ 정극 활물질이 LiMn_2O_4 정극 활물질에 비하여 전반적으로 안정된 임피던스 특성을 보이는 것을 알 수 있었다. 이것은 Mn 자리에 Mg 양이온이 치환됨에 따라 M-O 사이의 결합력이 증가[12]하게 되고 결정 구조가 안정하여 충방전 시험 전의 초기 임피던스 특성도 안정되는 것으로 판단된다.

그림 6와 표 4는 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4/\text{Li}$ cell에 대하여 충방전 시험 후의 AC 임피던스 측정 결과와 임피던스 값의 변화를 나타내고 있다. 충방전 시험 후의 AC 임피던스 스펙트럼은 저온에서는 임피던스 증가폭이 작고, 고온에서는 임피던스 증가폭이 큰 특성을 나타내며 LiMn_2O_4 정극 활물질과 비슷한 특성을 나타내고 있다. $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ 정극 활물질에서도 -20℃에서는 충방전 시험 전에는 임피던스 측정이 가능하였으나, 충방전 시험 후에는 충방전 용량이 전혀 나타나지 않아 임피던스를 측정할 수 없었다. -10℃에서 임피던스 값은 전해질 저항이 141Ω 정도, 정극 저항이 905Ω 정도 그리고 캐패시턴스는 4433mF 정도를 나타내며 충방전 시험 전에 비하여 낮은 값을 나타냈고, 확산 계수는 충방전 시험 전에 비하여 1승 정도 높은 $1.5 \times 10^{-10} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ 정도를 보

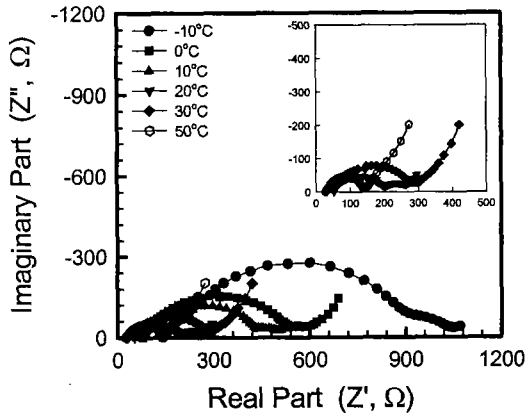


그림 6. $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4/\text{Li}$ cell의 AC 임피던스에 대한 온도 의존성(충방전 후).

Fig. 6. Effect of temperature on the AC impedance of $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4/\text{Li}$ cell after cycling.

표 4. $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4/\text{Li}$ cell의 AC 임피던스 값에 대한 온도 의존성(충방전 후).

Table 4. Effect of temperature on the AC impedance value of $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4/\text{Li}$ cell after cycling.

temp. (°C)	Rs (Ω)	Rct (Ω)	Cs (mF)	Ls (μH)	D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
-10	141.2	905.2	4433.44	3.921	1.5×10^{-10}
0	77.90	476.6	1073.03	7.969	2.0×10^{-9}
10	59.21	429.1	927.017	10.497	3.0×10^{-9}
20	52.09	147.7	767.230	10.397	1.0×10^{-8}
30	34.84	264.1	704.520	14.797	5.8×10^{-9}
50	33.25	142.1	29.395	22.31	7.2×10^{-9}

이며 안정된 임피던스 특성을 나타냈다. 또한, 정극 저항과 캐패시턴스는 충방전 시험 전에 비하여 각각 1760Ω 정도, 26500mF 정도 감소한 것이다. 전해질 저항과 인덕턴스는 LiMn_2O_4 정극 활물질과 같이 충방전 전과 후에 큰 차이가 없었다. 또, 50℃에서 임피던스는 전해질 저항이 33Ω 정도, 정극 저항이 142Ω 정도 그리고 캐패시턴스가 29.395mF 정도를 나타내며, 이들 값들은 충방전 시험전에 비하여 증가되었다. 그러나, 확산 계수는 $7.2 \times 10^{-9} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ 정도를 보이며 충방전 시험 전에 비하여 1승 정도 낮아졌다. 이러한 현상은 높은 충방전 온도에서 사이클 진행에 따라 Mn 용해가 급속하게 일어나기 때문이다. $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ 정극 활물질에서도 충방전 시험 후에 정극 표면에서의 이중층 캐패시턴스의 형성이나 분극 현상에 의한 또다른 작은 반원이 나타나는 것을 알 수 있었다. 전체적으로 충방전 전과 후에 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ 정극 활물질이 LiMn_2O_4 정극 활물질에 비하여 안정된 임피던스 특성을 나타내기 때문에 충방전 용량에서도 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ 정극 활물질이 LiMn_2O_4 정극 활물질에 비하여 높고 안정된 충방전 특성을 나타내는 것으로 판단되었다. 이러한 결과는, Mn 자리에 Mg가 치환됨에 따라 충방전에 기여하는 Mn^{3+} 양이온의 양은 줄어 초기 충방전 용량은 감소하였지만, 충방전이 진행되는 동안 용해되는 Mn의 양이 줄어 안정된 임피던스 특성을 보이기 때문으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서 제조한 $\text{LiMn}_{2-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$ 정극 활물질을 제조하고, 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 감소하였으며, 20°C에서 가장 안정된 충방전 특성을 나타냈다.
2. LiMn_2O_4 와 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ 정극 활물질에 대한 충방전 시험 전의 AC 임피던스 분석 결과, 충방전 온도가 증가함에 따라 초기 임피던스는 크게 감소하였다. 이것은 초기 방전 용량이 높은 것과 밀접한 관계를 갖는 것을 확인하였다.
3. LiMn_2O_4 와 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ 정극 활물질에 대한 충방전 시험 후의 AC 임피던스 분석 결과, 충방전 온도가 높은 경우에는 충방전 시험 전에 비하여 임피던스가 크게 증가하고, 충방전 온도가 낮은 경우에는 임피던스 변화 폭이 작았다.
4. $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ 정극 활물질은 싸이클 진행 동안 LiMn_2O_4 와 충방전 특성이 비슷한 경향을 나타냈지만, 모든 충방전 온도에서 LiMn_2O_4 에 비하여 높고 안정된 충방전 특성을 나타냈다.
5. LiMn_2O_4 와 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ 정극 활물질들은 각각 20°C와 30°C에서 가장 안정된 싸이클 특성을 나타냈으며, 이때 방전 용량은 25번째 싸이클에서 각각 90mAh/g과 95mAh/g이었다.

감사의 글

이 논문은 1999년도 한국학술진흥재단의 연구비에 의하여 지원되었음. (KRF-99-041-E00163)

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, Vol. 97-98, pp. 450-453, 2001.
- [3] K. M. Abraham, D. M. Pasquariello and E. M. Willstaedt, "Discharge Rate Capacity of the LiCoO_2 Electrode," J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 2, 1998, pp. 482 - 486.
- [4] R. Kanno, H. Kubo, Y. Kawamoto and Y. Takeda, "Structure and High-Temperature Decomposition Process of LiNiO_2 ," Electrochemistry, Vol. 61, No. 12, pp. 1453 - 1454, 1993.
- [5] 정인성, 송희용, 이 진, 박계춘, 박복기, 구할분, "열처리 조건에 따른 LiMn_2O_4 정극 활물질의 결정 구조와 전기화학적 특성의 변화", 한국전기전자재료학회논문지, 12권 4호, pp. 354 - 360, 1999.
- [6] 정인성, 구할분, "용매로써 물을 사용한 Sol-Gel 법에 의해 제조된 LiMn_2O_4 정극 활물질의 전기화학적 특성", 한국전기전자재료학회논문지, 12권 3호, 1999, pp. 229 - 235.
- [7] A. D. Robertson, S. H. Lu, W. F. Averill and W. F. Howard, Jr., " M^{3+} -Modified LiMn_2O_4 Spinel Intercalation Cathodes," J. Electrochem. Soc., Vol. 144, No. 10, pp. 3500-3503, 1997.
- [8] Y. K. Sun, D. W. Kim and Y. M. Choi, "Synthesis and Characterization of Spinel $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ for Lithium/Polymer Battery Applications," J. Power Sources, Vol. 79, pp. 231 - 237, 1999.
- [9] D. Song, H. Ikuta and M. Wakihara, "Cyclability and Dissolution of Manganese in Substituted Stoichiometric and Non-stoichiometric Lithium Manganese Oxides at High Temperature," Electrochemistry, Vol. 6, pp. 460 - 464, 2000.
- [10] 정인성, 김종욱, 구할분, 김형곤, 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", 전기전자재료학회논문지, 14권 4호, pp. 309 - 315, 2001.
- [11] 정인성, 김종욱, 구할분, 김형곤, 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 충방전 및 순환전위전류 특성", 전기전자재료학회논문지, 14권 4호, pp. 316 - 322, 2001.
- [12] 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=Cr, Co and Ni) and Cathode Property for Lithium Secondary Battery," Solid State Ionics, Vol., 111, pp. 153 - 159, 1998.