

Mg 치환된 $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 정극 활물질의 전기화학적 특성

The electrochemical property of $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ cathode materials substituted Mg

정인성^o, 박계춘^{*}, 구할본^{*}
In-Seong Jeong^o, Gye-Choon Park^{*}, Hal-Bon Gu

전남대학교 전기공학과, *목포대학교 전기전자컴퓨터공학부 전기공학전공
Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ.
*Dept. of Electrical Eng., Mokpo National Univ.

Abstract

To improve the cycle performance of LiMn_2O_4 , as the cathode of 4V class lithium secondary batteries, the cathode properties of the cubic spinel phases $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ synthesized at 800°C were examined. All cathode material showed spinel phase based on cubic phase in X-ray diffraction, however, other peaks gradually exhibited and became intense with the increase of x value in $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$. The cycle performance of the $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ was improved by the substitution of Mg^{2+} for Mn^{3+} in the octahedral sites. Specially, $\text{LiMg}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ cathode materials showed the charge and discharge capacity of about 130~125mAh/g at first cycle, and about 105mAh/g after 50th cycle. It is excellent than that of pure LiMn_2O_4 , which 125mAh/g at first cycle, 70mAh/g at 50th. In addition, cathode material prepared at 800°C for 36hr was showed excellent than that of those prepared at 800°C for 24hr and 42hr in the charge and discharge capacity as well as the cycle stability.

1. 서론

최근, 생활이 윤택해짐으로 인해 여가시간을 이용하여 취미나 레저를 즐기는 인구가 급속히 늘어남에 따라 작고 가벼운 휴대용 기기들의 사용도 늘어나고 있다. 따라서, 이러한 기기들의 전원으로 알맞은 고성능 전지를 필요로 하게 되었다. 기존의 전지들은 수명이 짧고, 에너지 밀도가 낮으며 전지 전압이 낮은 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완할 수 있는 전지중의 하나가 리튬 이온 전지이다. 리튬 이온 전지는 에너지 밀도 및 출력 밀도, 전지 전압이 높고, 충방전 효율 및 자기방전을 등이 우수하다는 특징을 가지고 있다. 리튬 이온 전지의 성능은 정극 활물질과 부극 활물질¹⁾에 의하여 좌우된다고 할 수 있으며, 리튬 이온 전지의 정극 활물질 중에 LiMn_2O_4 는 자원이 풍부하여 가격이 싸고, 인체에 영향을 미치는 독성이 적다는 이점이 있어 많이 연구되고 있다. 그러나, 충방전 사이클 동안 Mn^{3+} 양이온이 전해질과 반응함에 따라 Jahn-Teller distortion²⁾이 발생하여 용량이 급격히 감소하는 단점을 나타내고 있어 sol-gel법^{3,4)}이나 Mn 일부를 다른 양이온으로 치환^{5,6)}하여 LiMn_2O_4 의 단점을 보완하고자 하는 연구들이 진행되고 있다.

본 연구에서는 LiMn_2O_4 의 Mn 일부를 Mg 양이온으로 치환하여 초기 충방전 용량의 증가와 사이클 진행동안의 충방전 용량의 안정성을 높이고자 하였다.

2. 시료제조 및 실험방법

2-1. $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 의 제조

본 연구에서 사용한 정극 활물질 $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 는 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (98+%, Aldrich), MnO_2 (90+%, Aldrich) 및 MgO (99.95%, Aldrich)를 각각의 몰비에 따라 에탄올 중에서 5시간 혼합하고, 100°C 로 1시간 진공 건조한 후 800°C 에서 24, 36, 42시간 열처리하였다. 열처리된 각각의 $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 시료를 Quartz 유발에서 미세하게 분쇄하여, 분체 325mesh에 통과시켰다. 이 때 분말의 입사경은 $44\mu\text{m}$ 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) 결합제를 균일하게 혼합한 다음, 가로 세로 각각 2cm의 Al foil에 도포하고, 10시간 동안 100°C 로 진공

건조하여 제조하였다. 대항 전극은 Li 금속을 사용하였으며, 대항 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. 정극 활물질의 결정구조 분석

정극 제조에 사용된 각각의 LiMg_xMn_{2-x}O₄ 정극 활물질을 Rigaku사의 Dmax/1200 X-선 회절 분석기를 사용하여 결정 구조를 분석하였다. 이 때 측정 조건으로 주사범위(=2θ)는 5°~70°였고, 주사 속도는 2°/min이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화시킨 CuKα₁ (1.5405Å)선이었다.

2-4. 전기화학적 특성 실험

LiMg_xMn_{2-x}O₄ 정극 활물질의 전기화학적 특성 측정을 위해 아르곤 분위기의 glove box내에서 구성된 LiMg_xMn_{2-x}O₄/Li cell에 대해 Zahner Electric사의 IM6 Impedance Measurement System를 이용하여 3.0 ~ 4.5V 범위에서 순환전위전류 특성을 측정하였고, 주사 속도는 30μV/sec이었다. 그리고, 4.3V ~ 3V 범위에서 0.1mA/cm²의 전류밀도로 충방전 특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 정극 활물질의 결정구조 분석

그림 1은 Mg 치환량의 변화에 따라 제조된 LiMg_xMn_{2-x}O₄ 정극 활물질의 결정구조를 분석하기 위하여 측정한 X-선 회절 패턴의 결과이다. 제조된 정극 활물질은 cubic형상을 기초로한 spinel 구조가

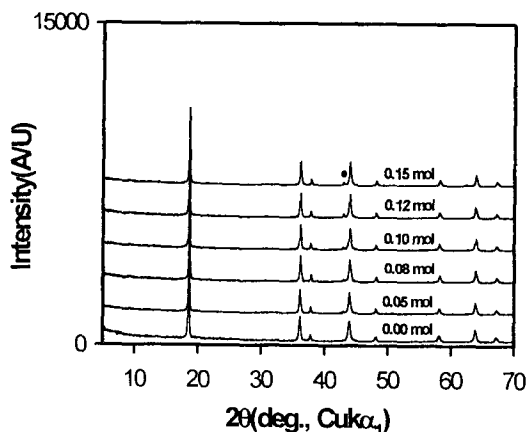


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of LiMg_xMn_{2-x}O₄ powder.

형성되었음을 알 수 있었다. 그러나, Mg 치환량이 점점 증가함에 따라 43° 부근에서 MnO₂(●표시)에 해당하는 피크가 미소하게 생겨나고 있음을 알 수 있었다. 이는 Mg 치환량이 증가함에 따라 LiMg_xMn_{2-x}O₄ 형성 반응이 완전하게 일어나지 않았기 때문으로 판단된다. 그렇지만, Mg 양이온을 Mn 자리에 치환한 정극 활물질은 Zn 양이온을 Mn 자리에 치환한 정극 활물질에 비하여 spinel 구조가 잘 형성된 것으로 나타났다⁽¹⁾. 정극 활물질의 전기화학적 특성은 결정 구조의 성장 정도와 밀접한 관계가 있는 것으로 보고되고 있는데, 본 연구에서 제조된 LiZn_xMn_{2-x}O₄ 정극 활물질들은 Mg 양이온의 치환량에 따라 결정 구조의 성장 정도가 달라져 전기화학적 특성도 변화할 것으로 판단된다^(3,7).

3-2. LiMg_{0.1}Mn_{1.9}O₄ 정극 활물질의 순환전위전류 특성

그림 2는 Mn 자리에 Mg 양이온이 0.1몰 치환된 LiMg_{0.1}Mn_{1.9}O₄/Li cell에 대하여 1M LiClO₄/PC 전해질 용액에서 순환전위전류 특성을 측정한 결과를 나타내고 있다. 산화 피크는 4.0V와 4.25V 부근에서 나타났고, 이에 대응되는 환원 피크는 3.9V와 4.1V 부근에서 나타났다. 4.0V와 3.9V에서 나타나는 피크는 리튬 이온이 intercalation/deintercalation함에 따라 결정 격자가 변화하는 과정이고, 4.25V와 4.1V에서 나타나는 피크는 리튬 이온이 intercalation/deintercalation에 따라 2개의 cubic 구조가 공존하는 과정이다. 산화·환원 피크는 모두 싸이클이 진행되어도 피크의 크기나 위치에 큰 변화가 없이 안정됨을 알 수 있었다. 그러나, 4.0V와 3.9V, 즉 결정 격자의 변화에 의해 나타나는 산화·

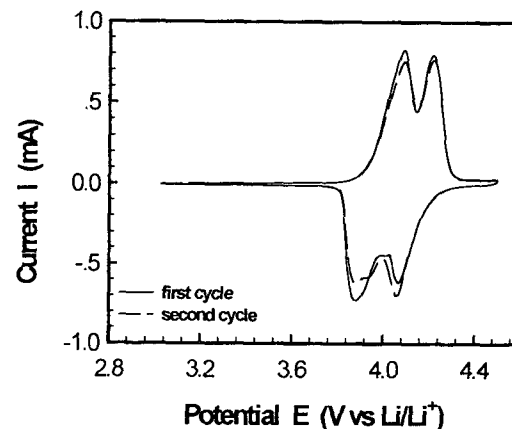


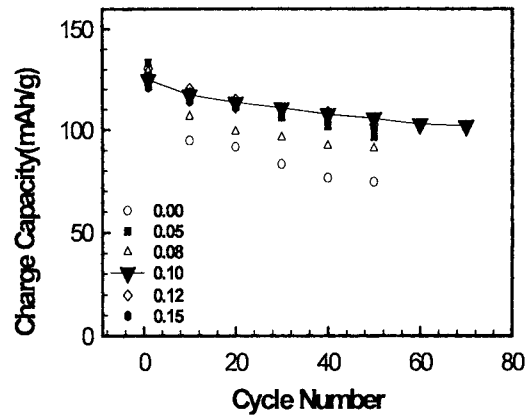
Fig. 2. Cyclic voltammogram of LiMg_{0.1}Mn_{1.9}O₄.

환원 피크가 싸이클이 진행됨에 따라 피크의 크기가 감소하는 것을 알 수 있었다. 이것은 싸이클이 진행됨에 따라 정극 열화와 Jahn-Teller distortion에 의한 결정 격자의 변형이 발생되기 때문으로 판단된다. 이 정극 활물질의 산화 반응은 약 3.83V 부근에서부터 시작되고 있는데, 이것은 전자가 전리되기 시작하는 것을 의미한다. 따라서, 이 정극 활물질의 이온화 에너지는 약 1.83eV임을 알 수 있었다. 이 순환전위전류 그림을 통해서 볼 때 측정된 범위 내에서 각각 2개의 산화·환원 피크가 반복적으로 나타남으로써 가역적임을 알 수 있었다.

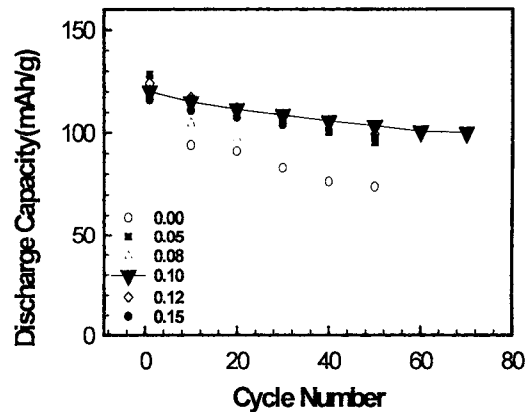
3-3. $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4/\text{Li}$ Cell의 충방전 특성

그림 3 (a), (b)는 $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 정극 활물질들의 충방전 특성을 알아보기 위하여 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 1M LiClO_4/PC 전해액에서 충방전을 행하였을 때의 충방전 용량을 나타내고 있다. 정극 활물질들은 $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 에서 x 값이 증가함에 따라 초기 충방전 용량이 점점 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나, Mg가 치환된 모든 정극 활물질은 첫 번째 싸이클에서 순수한 LiMn_2O_4 정극 활물질에 비하여 $10\text{mAh}/\text{g}$ 정도 높은 충방전 용량을 보였고, 50번째 싸이클 이후에서도 $25\sim 35\text{mAh}/\text{g}$ 정도 높은 충방전 용량을 보였다. $\text{LiMg}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 정극 활물질은 첫 번째 싸이클에서 충방전 용량이 각각 $133\text{mAh}/\text{g}$, $128\text{mAh}/\text{g}$ 정도로 높았으나, 50번째 싸이클 이후에서는 $96\sim 95\text{mAh}/\text{g}$ 정도로 낮아졌다. $\text{LiMg}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 정극 활물질은 첫 번째 싸이클의 충방전 용량은 $125\sim 120\text{mAh}/\text{g}$ 로 $\text{LiMg}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$, $\text{LiMg}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$ 정극 활물질에 비하여 낮은 충방전 용량을 나타냈지만, 50번째 싸이클 이후에는 $105\text{mAh}/\text{g}$ 정도의 충방전 용량을 나타냈고, 70번째 싸이클 이후에도 $100\text{mAh}/\text{g}$ 정도의 충방전 용량을 보이며 본 연구에서 제조한 정극 활물질중 가장 우수한 싸이클 안정성을 나타내었다. $\text{LiMg}_{0.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 정극 활물질은 첫 번째 싸이클에서 $120\sim 115\text{mAh}/\text{g}$, 50번째 싸이클에서 $97\text{mAh}/\text{g}$ 정도를 낮은 용량값을 나타내었다. LiMn_2O_4 정극 활물질에서, Mn^{3+} 양이온은 충방전 용량에 크게 기여하기도 하지만, 충방전 동안에 전해액과 화학적 반응에 의하여 Jahn-Teller distortion이 발생하여 용량 감소의 주요한 원인이 되기도 한다²⁾. 이러한 Mn^{3+} 양이온 자리의 일부를 Mg^{2+} 가 치환되므로써 전해액과의 화학적 반응이 감소하여 충방전 용량이 안정하게 되는 것으로 판단된다.

그림 4는 $\text{LiMg}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 정극 활물질에 대하여



(a)



(b)

Fig. 3. Charge/discharge capacity of $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$. (current density: $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$, potential range: $3.0\text{V}\sim 4.3\text{V}$)

(a) charge capacity (b) discharge capacity

800°C 에서 열처리 시간에 따른 충방전 특성을 나타낸 것이다. 24시간 열처리한 정극 활물질은 첫 번째 싸이클에서 각각 128 , $126\text{mAh}/\text{g}$ 의 높은 충방전 용량을 나타냈지만, 70번째 싸이클 이후에서는 $89\text{mAh}/\text{g}$ 정도로 낮아졌다. 36시간 열처리한 정극 활물질은 첫 번째 싸이클에서 각각 124 , $120\text{mAh}/\text{g}$ 으로 24시간 열처리한 정극 활물질에 비하여 다소 낮았지만, 70번째 싸이클 이후에서 $100\text{mAh}/\text{g}$ 정도로 높은 충방전 안정성을 나타내었다. 42시간 열처리한 정극 활물질은 첫 번째 싸이클에서 각각 123 , $117\text{mAh}/\text{g}$ 의 충방전 용량을 나타내다가 싸이클이

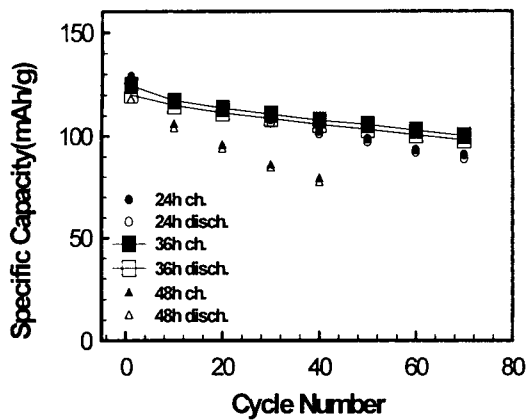


Fig. 4. Charge/discharge capacity of $\text{LiMg}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ by calcining time.

진행되는 동안 용량이 급격히 감소하여 40번째 사이클 이후에는 77mAh/g 정도로 낮아졌다. 무기 재료 정극 활물질의 충방전 용량에 영향을 미치는 요소는 여러 가지가 있으나 가장 큰 원인중의 하나가 Jahn-Teller distortion에 의한 구조적 변형이나 파괴이다. 또한, 이러한 Jahn-Teller distortion은 정극 활물질의 열처리 온도나 시간에 민감한 특성을 나타낸다. 따라서, 36시간 열처리한 정극 활물질이 Jahn-Teller distortion의 영향이 가장 적어 충방전 용량이 안정한 것으로 판단된다. 그러므로, $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 정극 활물질의 열처리 시간은 36시간이 적당함을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서 제조한 $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 정극 활물질에 대한 X-선 회절 분석 및 $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4/\text{Li}$ cell의 전기화학적 특성을 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. X-선 회절 분석 결과, $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 정극 활물질은 모두 cubic 구조에 기초한 spinel 구조가 형성되었다. 그러나, Mg 치환량이 점점 증가함에 따라 $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 이외의 다른 피크들이 생겨났다.
2. 순환전위전류법에서, Mg이 치환된 $\text{LiMg}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 정극 활물질은 순수한 LiMn_2O_4 정극 활물질과 같이 각각 두 개의 산화·환원 피크가 가역적으로 나타남을 확인하였다. 또한 산화·환원 과정에서 결정 격자가 변화하는 부분에 해당되는 피크의 크기가 사이클이 진행됨에 따라 감소함으로써 이

전위 부근에서 Jahn-Teller distortion에 의한 결정 격자의 변형이 생겨남을 알 수 있었다.

3. 충방전 시험에서는 $\text{LiMg}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 정극 활물질이 첫 번째 사이클에서는 125mAh/g, 50번째 사이클 이후에는 105mAh/g, 70번째 사이클 이후에는 100mAh/g 정도로 우수한 사이클 안정성을 보이며, 순수한 LiMn_2O_4 정극 활물질에 비하여 첫 번째 사이클은 10mAh/g, 50번째 사이클 이후에는 35mAh/g 정도 더 높은 충방전 용량을 나타냈다. 또한 열처리 시간에 따른 충방전 특성에서는 36시간 열처리한 정극 활물질이 충방전 용량이나 안정성에서 우수함을 나타내었다.

참고문헌

1. M. Jean, C. Desnoyer, A. Tranchant and R. Messina, "Electrochemical and Structural Studies of Petroleum Coke in Carbonate-Based Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, No. 7, pp.2122-2125, 1995.
2. 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.
3. 정인성, 구할본, "용매로써 물을 사용한 Sol-Gel 법에 의해 제조된 LiMn_2O_4 정극 활물질의 전기화학적 특성", *전기전자재료학회 논문지*, Vol. 12, No. 3, pp. 229-235, 1999.
4. 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.
5. N. Hayashi, H. Ikuta and M. Wakihara, "Cathode of $\text{LiMg}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ and $\text{LiMg}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4.5}$ spinel Phases for Lithium Secondary Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 146, No. 4, pp. 1351-1354, 1999.
6. 정인성, 구할본, 박계춘, 이진, " $\text{LiZn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.15$) 정극 활물질의 결정 성장 변화와 전기화학적 특성", *한국전기전자재료학회 춘계학술 발표대회*, pp. 133-136, 1999.
7. 정인성, 송희웅, 이진, 박계춘, 박복기, 구할본, "열처리 조건에 따른 LiMn_2O_4 정극 활물질의 결정 구조와 전기화학적 특성의 변화", *전기전자재료학회 논문지*, Vol. 12, No. 4, pp. 354-360, 1999.