

리튬이차전지용 정극활물질 LiMn_2O_4 의 안정화(II) - 수용액계에서 치환형 LiMn_2O_4 의 안정성 -

이진식·이철태[†]

단국대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 11월 9일 접수, 1999년 9월 1일 채택)

Stabilization of LiMn_2O_4 Electrode for Lithium Secondary Battery (II) - Stability of Substituted LiMn_2O_4 in Aqueous System -

Jin-Sik Lee and Chul-Tae Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea
(Received November 9, 1998; accepted September 1, 1999)

요약: 수용액계에서 정극활물질의 안정성을 1 M LiOH 용액에서 Tafel plot를 통해서 측정하였으며, 이 때 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0.05\sim 0.1$) 전극은 100 mA에서 0.13~0.15 mV의 과전압으로 LiMn_2O_4 전극보다 0.05 mV가 낮은 과전압을 나타냈다. 또한 전위변화에 따른 전해질의 전도도는 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 가 스피넬 구조의 LiMn_2O_4 보다 높게 나타났으며, Mn^{2+} 의 용해에 의한 용액저항은 상대적으로 낮게 나타났다.

Abstract: Stability of a cathode material was determined by Tafel plot in 1 M LiOH solution. The stabilized $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0.05\sim 0.1$) electrode resulted in overpotential of 0.13~0.15 mV at 100 mA. This overpotential was 0.05 mV lower than that of the spinel structured LiMn_2O_4 electrode. Conductivity test at various potentials showed that the conductivity of $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ was higher than that of the spinel structured LiMn_2O_4 and the bulk resistance of $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ due to the dissolution of Mn^{2+} was lowered.

Keywords: *tafel plot, overpotential, Mn^{2+} dissolution*

1. 서 론

스피넬 구조를 갖는 LiMn_2O_4 는 값이 싼 망간을 사용함으로써 경제적으로 유용하며, 4.0 V의 높은 전위를 갖고 있으므로 리튬이차전지용 정극활물질로 효과적으로 사용할 수 있으므로 이에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다[1-4]. 그러나 이러한 LiMn_2O_4 의 실용화를 위해서는 충·방전시 전위변화에 따른 구조 변화로 Jahn-Teller distortion의 발생과 함께 용량 감소가 나타나는 문제점에 대한 원인 규명과 이를 개선하기 위한 보다 많은 연구가 필요하다.

이러한 연구의 일환으로 저자들은 전보[5]에서 LiMn_2O_4 를 소성법으로 효과적으로 합성하였으며, 안정성의 향상을 위해서 여러 가지 금속원소를 치환한 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 의 복합산화물을 합성하여 충·방전 실험을 한 결과 $0 < x < 0.2$ 에서 반복 사용할 때 LiMn_2O_4 보다 낮은 용량 감소를 얻었다[6]. 그러나 이러한 전기화학적 성능 향상에 대한 원인은 아직 규명되지 않고 있으며, Mn-O보다 강한 결합력을 갖는 금속 원소의 치환으로 인한 구조적 안정화의 결과로 생각되었다.

따라서 본 연구에서는 이러한 원인을 여러 가지 실험을 통하여 고찰하고자 하였으며, 이를 통해 보다 효과적인 방법으로 LiMn_2O_4 의 안정화를 위한 방향을 모색할 수 방향을 설정하고자 하였다. 이를 위해 먼저 전보[5]에서 합성한 LiMn_2O_4 와 금속원소를 치환시킨 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 의 안정성 향상을 수용액 전해질을 사용하여 비

교 조사하였다. 이는 리튬이차전지에 수분을 함유하고 있을 경우 LiMn_2O_4 의 전극표면의 부식에 따른 Mn^{2+} 의 용해로 과전압이 증가되므로 이러한 영향을 조사하기 위해서 LiOH 수용액에서 전위변화에 따른 전극의 부식에 의해 발생하는 과전압을 측정함으로써 LiMn_2O_4 와 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 의 구조적 안정성을 확인하였다.

그리고 실제로 사용되는 유기상 전해질에서도 여러 가지 원인에 의해 스피넬 구조의 LiMn_2O_4 에 대한 용량 감소가 나타나므로 이러한 원인을 전해질의 전도도 변화 및 전극의 임피던스 변화를 통해서 조사하였다.

2. 이론적 고찰

리튬이차전지에서 수분이 존재할 경우 전극 표면에 LiOH가 형성되고 이로 인해서 저항이 생기게 되며, 이는 장기간 사용할 때 용량 감소를 가져오는 원인이 될 것이다. 또한 수분의 양이 많을수록 강알칼리성인 LiOH의 영향으로 LiMn_2O_4 의 표면에서 부식 반응이 진행될 수 있으며, 이로 인해 정극활물질의 구조적, 화학적 안정성에 큰 영향을 미칠 수 있을 것이다. 따라서 이러한 정극활물질의 화학적 안정성과 구조적 안정성을 확인하기 위하여 수용액계에서 LiMn_2O_4 의 전위에 따른 pH의 영향을 나타낸 전위-pH 그림(pourbaix diagram)을 통해 살펴보았다[7]. Figure 1은 수분이 존재하는 수용액상에서 LiMn_2O_4 의 화학적 안정성을 알아보기 위한 전위-pH 그림을 나타낸 것이다. 이러한 수용액상에서는 약 2.0 V로 분해 전압이 낮기 때문에 2.0 V 이하의 낮은 전위에서 부식이 일어나며, 이 때 전극 물질의 부식으로 생기는 Mn^{2+} 의 용해로 인해

[†] 주 저자 (e-mail: chult823@ns.dankook.ac.kr)

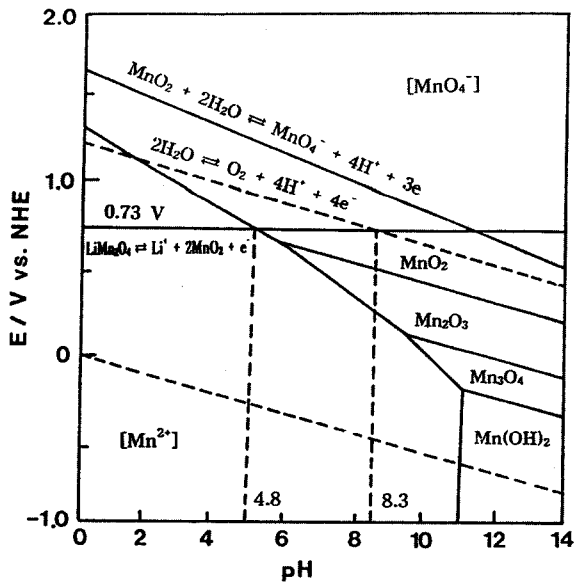


Figure 1. Potential-pH diagram of LiMn₂O₄ system[7].

발생되는 과전압을 측정함으로써 LiMn₂O₄와 여러 가지 금속원소들이 치환된 LiM_xMn_{2-x}O₄의 구조적 안정성을 조사할 수 있을 것이다.

Figure 1에 나타난 것과 같이 스피넬형의 Li_xMn₂O₄에 있는 리튬이온이 빠져나가면서 MnO₂로 되는 반응은 0.73 V에서 일어나게 되고 pH = 8.3~14에서 0.73 V 이상이 될 경우 MnO₂에서 MnO₄⁻로 부식이 일어남으로 host 격자를 이루고 있는 MnO₂의 일부가 용해될 것이다.

따라서 pH가 8.3~14의 용액에서 0.73 V 이상에서 발생하는 과전압을 측정함으로써 부식 속도를 측정할 수 있으며, 이로 인해 리튬이차전지에서 수분의 영향으로 인한 화학적 안정성과 부식속도를 고찰함으로써 구조적 안정성을 확인할 수 있을 것이다.

3. 실험

3.1. 정극활물질의 제조

리튬이차전지에서 정극활물질로 이용하기 위해서 전보[5,6]에서 사용한 소성법을 이용하여 LiMn₂O₄를 제조하였으며, 이 때 사용된 Li₂CO₃와 MnO₂는 시판용 1급 시약이다. 그리고 첨가제로 사용된 Mg(NO₃)₂, Cr₂O₃, MoO₃, WO₃, V₂O₅, Fe₂O₃, FeO도 모두 Junsei 제 시판용 1급 시약을 사용하였다.

소성법으로 LiMn₂O₄를 합성하기 위해서 Li₂CO₃와 MnO₂는 Li/Mn의 몰 비가 0.5가 되게 일정량 취하여 불밀로 24시간 이상 에탄올을 사용하여 습식 혼합하였으며, 소성 온도를 850 °C로 12시간 소성하여 얻었으며, LiM_xMn_{2-x}O₄는 x를 0.05~0.2로 변화시키면서 일정량의 금속원소를 치환하여 동일한 방법으로 소성하여 합성하였다.

3.2. 전극의 제조

제조된 분말과 도전제로 사용된 KJ-Black 그리고 결합제로 사용된 J6-PTEF(polytetrafluoroethylene)를 85:10:5의 비율로 에탄올과 함께 습식으로 homogenizer에서 15분 동안 10,000 rpm의 교반 속도로 강하게 교반 시켜서 혼합하였다. 그리고 혼합한 후 잘 반죽하여 paste를 만들고 이를 rolling press를 이용하여 0.1~0.2 mm의 두께로 만든 후 진공 건조기에서 50 °C로 건조하였다. 건조된 판상의 활물질은 적당한 크기로 절단하여 current collector인

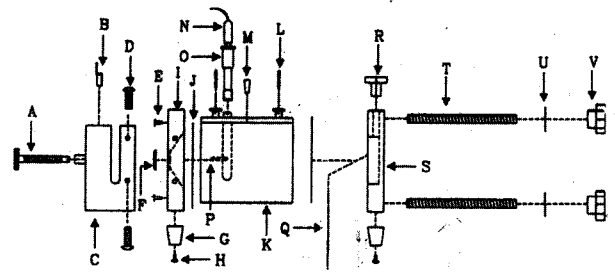


Figure 2. Schematic diagram of flat cell for the measurement of kinetics parameter.

Ni- mesh와 함께 0.5 ton/cm²의 압력으로 가압하여 전극으로 사용하였다.

3.3. Kinetic parameter의 측정

Figure 2는 kinetic parameter를 측정하기 위한 flat cell을 나타낸 것이다. Flat cell의 W. E(working electrode)는 본 연구에서 제조한 측정용 전극을 사용하였으며, CE(counter electrode)는 Pt/Rh 전극을 사용하였고 RE(reference electrode)는 Ag/AgCl(sat. KCl)을 사용하였다. 그리고 전해질로는 1 M의 LiOH를 사용하였으며, 0~1.5 V의 측정 범위에서 Tafel plot를 통해 과전압과 전이 계수(a), 그리고 교환전류밀도(i₀)를 측정하였다.

3.4. AC 임피던스의 측정

임피던스는 Solatron사의 1255 high frequency FRA(frequency response analyzer)를 사용하여 측정하였으며, data는 PC(personal computer)에 의해 M398 software program으로 처리하였다. 이때 10 mHz~100 kHz의 측정 주파수의 범위에서 실험을 진행하였다.

3.5. 전해질의 전도도

전해질의 전도도 변화는 conductivity meter(Orion Models 130)을 사용하여 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 수용액계에서 정극활물질의 안정성

일반적인 부식 반응은 수용액계에서 진행되며, 리튬이차전지에서도 수분으로 인해서 전극 표면에 알칼리성의 LiOH가 형성됨으로 LiMn₂O₄의 부식 반응을 촉진시킬 것이다. 따라서 부식반응이 일어나는 수용액계에서 전극의 안정성을 조사해 보기 위해서 1M LiOH 용액 중에서 LiMn₂O₄와 LiM_xMn_{2-x}O₄의 Tafel plot를 통한 과전압을 측정하였으며, 이러한 결과로부터 부식 반응에 대한 저항을 비교함으로써 각각에 대한 구조적 안정성을 비교, 검토하였다.

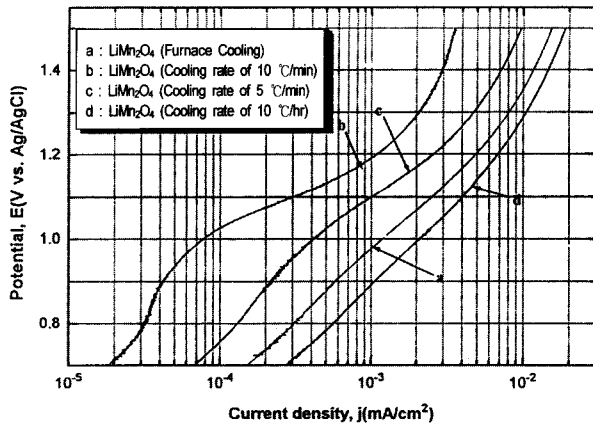


Figure 3. Tafel's plot of LiMn_2O_4 in 1M LiOH solution at 25°C.

Table 1. Experimental Kinetic Parameters obtained from Tafel Plot of LiMn_2O_4 Cathode in 1 M LiOH Solution at 25 °C

Sample	Parameter	i_0 (mA/cm ²)	α	η (mV) [at 100 mA]
LiMn_2O_4 (Furnace cooling)		1.64	0.44	0.24
LiMn_2O_4 (Cooling rate of 10 °C/min)		0.88	0.09	1.39
LiMn_2O_4 (Cooling rate of 5 °C/min)		1.05	0.27	0.44
LiMn_2O_4 (Cooling rate of 10 °C/hr)		2.54	0.51	0.18

α : Experimental transfer coefficient, i_0 : Exchange current density

4.1.1. LiMn_2O_4 의 합성시 서냉속도에 따른 영향

Figure 3은 25 °C에서 1 M LiOH 용액을 전해질로 사용하고 850 °C에서 12시간 동안 소성시킨 후 서냉속도를 변화시키면서 얻은 LiMn_2O_4 를 양극으로 놓고 상대전극으로 Pt/Rh 전극을 사용하여 flat cell에서 전위를 0~1.5 V까지 5 mV/sec의 scan rate로 증가시키면서 측정한 Tafel plot을 나타낸 것이다.

이때 Tafel 영역이 0.75 V 이상에서 나타나는 것을 볼 수 있으며, 이는 Figure 1의 전위-pH 그림에서 볼 수 있는 것처럼 실험에 사용된 1M LiOH 수용액의 pH가 11이므로 pH 11인 부분의 전위가 0.75 V 이상에서 host 물질인 MnO_2 에서 일부가 MnO_4^- 로 용해되는 반응에 기인된 결과로 볼 수 있다. 또한 전위가 0.75 V 이상에서 이러한 복합산화물 전극의 표면으로부터 host 물질의 용해로 검은색의 MnO_2 가 전해질로 용출되는 것을 확인하였으며, 이로 인해 전극 표면에서 과전압이 상승하게 되는 것으로 사료된다.

이러한 Tafel plot을 나타낸 Figure 3에서 볼 수 있는 것처럼 850 °C에서 12시간 동안 반응한 후 냉각될 때 서냉속도를 변화시킬 경우 서냉속도에 따른 영향은 서냉속도가 감소할수록 과전압이 감소되는 것을 볼 수 있으며, 10 °C/hr로 서냉한 결과 가장 낮은 과전압을 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 또한 이때 나타난 Tafel plot에서 전달 계수(α)와 과전압(η)을 Butler-Volmer 식을 이용하여 계산한 결과인 Table 1을 보면 10 °C/hr로 서냉한 경우가 100 mA에서 과전압이 0.18로 가장 낮은 과전압을 나타내고 있으며, 교환 전류 밀도도 2.54 mA/cm²으로 가장 크게 나타나고 있는 것을 볼 수 있으며, 이는 서냉속도가 작을 수록 비교적 LiMn_2O_4 의 안정성이 증가된 결과로 사료된다.

따라서 850 °C에서 12시간 동안 반응시킨 후 서냉속도를 10 °C

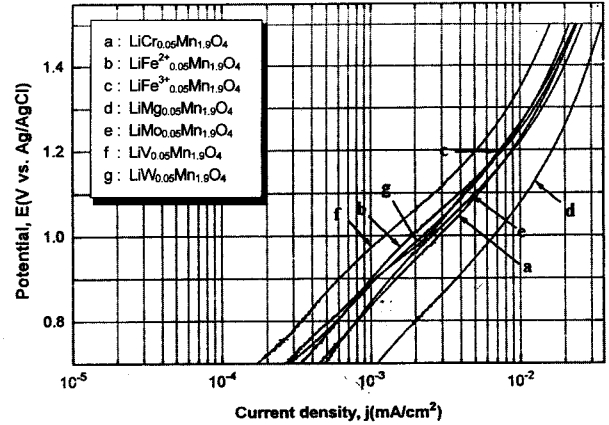


Figure 4. Tafel's plot of $\text{LiM}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ doped various elements in 1 M LiOH solution at 25 °C.

Table 2. Experimental Kinetic Parameters obtained from Tafel Plot of $\text{LiM}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ Cathode Doped Various Metal Elements in 1 M LiOH Solution at 25 °C

Sample	Parameter	i_0 (mA/cm ²)	α	η (mV) [at 100 mA]
$\text{LiCr}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$		2.92	0.67	0.13
$\text{LiFe}^{2+}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$		2.13	0.72	0.13
$\text{LiFe}^{3+}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$		6.43	0.64	0.11
$\text{LiMg}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$		7.14	0.92	0.07
$\text{LiMo}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$		2.24	0.61	0.16
$\text{LiV}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$		1.32	0.48	0.23
$\text{LiW}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$		1.64	0.70	0.15

/hr로 조절하여 LiMn_2O_4 를 합성하였으며, 이러한 조건으로 소성법을 이용하여 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 를 합성하여 그 특성을 비교하였다.

4.1.2. 여러 가지 금속원소가 치환된 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 정극의 안정성

Figures 4~6은 LiMn_2O_4 의 Mn에 여러 가지 금속원소를 0.05~0.2 M만큼 치환한 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 에 대한 Tafel plot을 나타낸 것이다. 이때 Figure 4의 Mn자리에 0.05M만큼 Mg^{2+} , Mo^{4+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , W^{6+} , V^{5+} 를 치환하였을 경우 앞서의 850 °C에서 12시간 동안 반응시킨 후 10 °C/hr로 서냉해서 얻은 LiMn_2O_4 보다 과전압이 감소되는 것을 볼 수 있다.

Table 2는 이러한 결과를 Butler-Volmer 식을 이용하여 얻은 과전압 및 속도론적 결과를 나타낸 것이다.

Table 2에서 볼 수 있는 것처럼 Mg를 0.05 M만큼 치환한 경우 100 mA의 전류에서 0.07 mV로 가장 적은 과전압을 나타내고 있으며, Mn 자리에 0.05M의 금속원소(M)를 치환한 경우 치환된 금속에 따라 $\text{Fe}^{3+} < \text{Cr}^{3+} < \text{Fe}^{2+} < \text{W}^{6+} < \text{Mo}^{4+} < \text{V}^{5+}$ 의 순서로 과전압이 증가되는 것을 볼 수 있으며, $\text{LiV}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 를 제외하고는 10 °C/hr로 서냉해서 얻은 LiMn_2O_4 보다 낮은 과전압을 나타냈다.

또한 Figure 5와 Table 3의 0.1 M의 금속 원소를 치환한 경우도 V^{5+} 를 치환하였을 경우를 제외하고는 모두 0.05 M의 금속 원소를 치환한 경우와 비슷하거나 LiMn_2O_4 보다 낮은 과전압을 나타내고

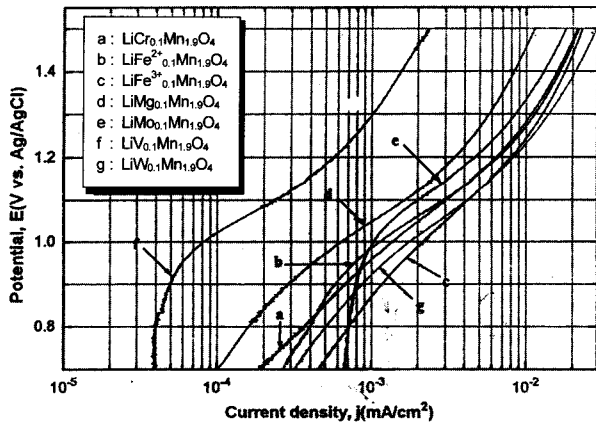


Figure 5. Tafel's plot of LiMn_{0.1}Mn_{1.9}O₄ doped various elements in 1 M LiOH solution at 25 °C.

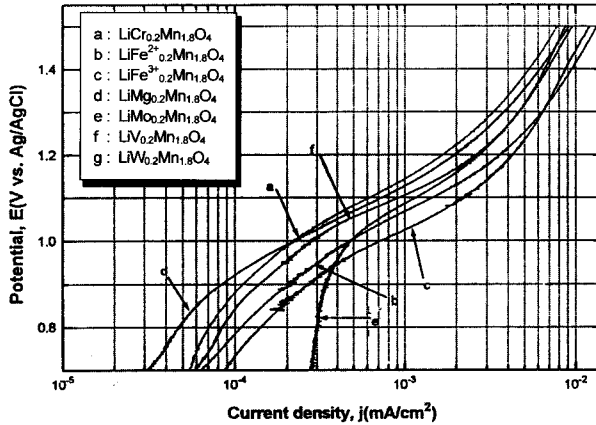


Figure 6. Tafel's plot of LiMn_{0.2}Mn_{1.8}O₄ doped various elements in 1 M LiOH solution at 25 °C.

Table 4. Experimental Kinetic Parameters obtained from Tafel Plot of LiMn_{0.1}Mn_{1.9}O₄ Cathode Doped Various Metal Elements in 1 M LiOH Solution at 25 °C

Sample	Parameter	<i>i</i> ₀ (mA/cm ²)	<i>a</i>	η (mV) [at 100 mA]
LiCr _{0.1} Mn _{1.9} O ₄		2.13	0.64	0.15
LiFe ²⁺ _{0.1} Mn _{1.9} O ₄		1.98	0.63	0.15
LiFe ³⁺ _{0.1} Mn _{1.9} O ₄		2.13	0.62	0.16
LiMg _{0.1} Mn _{1.9} O ₄		0.90	0.33	0.36
LiMo _{0.1} Mn _{1.9} O ₄		1.61	0.54	0.18
LiV _{0.1} Mn _{1.9} O ₄		0.12	0.07	2.41
LiW _{0.1} Mn _{1.9} O ₄		2.09	0.85	0.12

있는 것을 볼 수 있다. 그러나 V⁵⁺의 과전압이 2.41 mV로 크게 나타난 것은 정극활물질이 전해질로 용해되는 양이 증가되면서 정극활물질의 부식 반응 속도가 커진 결과로 볼 수 있다.

그러나 0.2 M의 금속 원소를 치환한 경우는 Figure 6과 Table 4에서 볼 수 있는 것처럼 치환하지 않은 경우보다 다소 큰 과전압을 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 이상의 결과로 볼 때 LiMn₂O₄

Table 5. Experimental Kinetic Parameters obtained from Tafel Plot of LiMn_{0.2}Mn_{1.8}O₄ Cathode Doped Various Metal Elements in 1 M LiOH Solution at 25 °C

Sample	Parameter	<i>i</i> ₀ (mA/cm ²)	<i>a</i>	η (mV) [at 100 mA]
LiCr _{0.2} Mn _{1.8} O ₄		0.67	0.09	0.46
LiFe ²⁺ _{0.2} Mn _{1.8} O ₄		1.05	0.34	0.34
LiFe ³⁺ _{0.2} Mn _{1.8} O ₄		0.85	0.39	0.31
LiMg _{0.2} Mn _{1.8} O ₄		0.30	0.29	0.52
LiMo _{0.2} Mn _{1.8} O ₄		0.92	0.25	0.48
LiW _{0.2} Mn _{1.8} O ₄		0.39	0.23	0.61

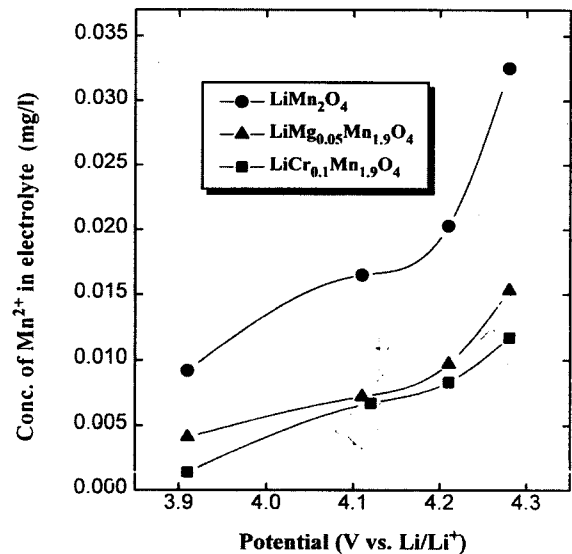


Figure 7. Concentration of Mn²⁺ ions dissolved in the electrolyte at the various potentials.

의 Mn 자리에 0.05 M과 0.1 M의 금속 원소를 치환한 경우 치환하지 않은 경우보다 낮은 과전압을 나타내고 있으며, 치환된 금속 원소의 양이 증가할수록 과전압이 증가되는 경향을 나타냈다.

이상의 결과를 볼 때 리튬이차전지의 전해질에 수분이 존재할 경우 알칼리성의 LiOH가 생기면서 정극활물질의 부식 반응을 촉진시킬 수 있을 것으로 사료된다. 또한 여러 가지 금속원소를 치환한 LiM_xMn_{2-x}O₄의 경우 x = 0.05~0.1 M을 치환하였을 경우 LiMn₂O₄ 보다 낮은 과전압을 나타냈으며, 이러한 결과는 부식반응에 대한 저항의 증가로 인한 구조적인 안정성의 향상으로 볼 수 있다.

4.1.2. 전위 변화에 따른 정극활물질의 안정성 및 전도도 측정

4.1.2.1. 전위 변화 따른 정극활물질의 안정성

수용액상에서의 부식에 대한 안정성과 화학확산계수의 측정 결과를 통해 나타난 것과 같이 LiMn₂O₄에 금속원소를 치환함으로써 화학적, 전기화학적 안정성이 향상된 것을 알 수 있으며, 이는 금속원소의 치환에 따른 구조적인 안정성과 상관관계가 있을 것으로 사료된다. 따라서 이러한 구조적인 안정성을 실제로 리튬이차전지에 사용되는 유기전해질에서 확인해 보기 위하여 Li/1M LiClO₄(in PC)/LiM_xMn_{2-x}O₄ cell에서 충전시 전위를 3.9 V에서 4.29 V까지

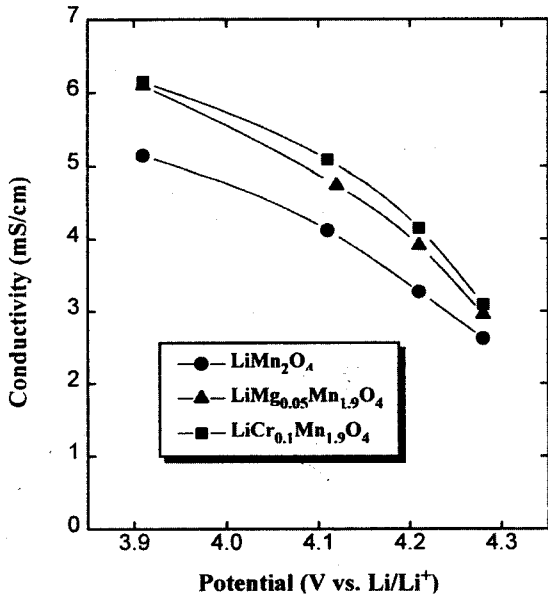


Figure 8. Variation of the electrolytic conductivity through the dissolution of Mn^{2+} ions in the electrolytes.

변화시키면서 3.91, 4.11, 4.21, 그리고 4.29 V의 전위에서 전해질로 용해된 Mn^{2+} 의 농도를 ICP(Baird PSX-18, U.S.A)로 분석하였다. Figure 7은 전해질에 용해된 Mn^{2+} 의 측정 결과를 나타낸 것으로 $LiMn_2O_4$ 의 경우 3.91 V에서 4.21 V까지 전해질로 용해된 Mn^{2+} 의 농도가 0.01~0.02 mg/L였으나 4.28 V에서는 0.03 mg/L로 크게 증가된 것을 볼 수 있다. 또한 $LiMn_2O_4$ 에서 Mn의 일부를 Mg나 Cr로 치환할 경우 용해된 Mn^{2+} 의 농도가 0.0014~0.0153 mg/L로 치환하지 않은 경우보다 작은 양의 Mn^{2+} 가 용해된 것을 볼 수 있으며, 이는 $LiMn_2O_4$ 의 Mn-O보다 강한 결합력을 갖고 있는 Mg-O나 Cr-O의 첨가로 그 안정성이 향상됨으로 전해질로 용해된 Mn^{2+} 의 양이 감소된 것으로 사료된다. 그리고 전보[6]의 치환형 $Li_xMn_{2-x}O_4$ 이 $LiMn_2O_4$ 보다 안정성이 향상된 원인 중의 하나는 Mn^{2+} 가 전해질로 용해되는 양이 커지면서 $LiMn_2O_4$ 내부의 Mn^{3+} 가 증가됨으로 Jahn-Teller distortion이 발생되고 이로 인해서 구조적인 안정성이 저하된 결과로 사료된다.

4.1.2.2. 전위 변화 따른 전도도 변화

3.91 V에서 4.28 V까지 전위를 변화시키면서 전해질 용액의 전도도 변화를 conductivity meter(Orion Models 130)로 측정하였으며, Figure 8은 이러한 전위 변화 따른 전도도 변화를 나타낸 것이다. Figure 8에 나타난 것처럼 제조된 1 M $LiClO_4$ (in PC)의 초기 전도도가 6.83 mS/cm였으나 충전시키는 과정에서 전위가 증가할수록 전도도가 감소되는 것을 볼 수 있으며, $LiMn_2O_4$ 의 경우 3.91 V에서 5.15 mS/cm으로 감소되었고, 4.28 V에서는 2.62 mS/cm으로 전도도가 크게 감소된 것을 볼 수 있다. 또한 $LiMg_{0.05}Mn_{1.9}O_4$ 나 $LiCr_{0.1}Mn_{1.9}O_4$ 는 전위가 3.91 V에서 4.28 V로 증가됨에 따라 전도도가 6.1 mS/cm에서 3.09 mS/cm로 $LiMn_2O_4$ 보다 작은 전도도의 감소를 나타내지만 전위의 증가에 따른 전도도의 감소는 $LiMn_2O_4$ 와 비슷한 경향을 나타내고 있다.

이와 같이 전해질의 전도도가 감소하는 원인은 Figure 8에서 볼 수 있는 것처럼 3.91 V에서 4.28 V로 전위가 증가할수록 전해질로 Mn^{2+} 가 용해되는 양이 증가함으로 용매와 이온, 그리고 이온과 이온간의 상호작용이 증가되기 때문에 전극과 전해질 그리고 전해질 내의 저항이 증가된 결과로 사료된다.

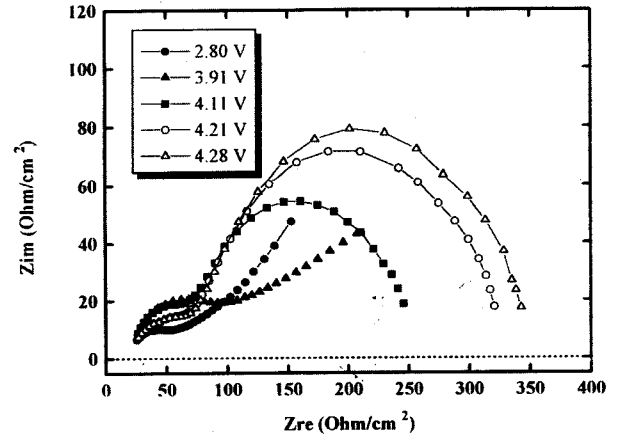


Figure 9. AC Impedance plot of $LiMn_2O_4$ electrode measured at the various potentials.

Dudley 등[8]에 의하면 PC(propylene carbonate)에 리튬염인 $LiClO_4$ 를 용해시켜서 전해질로 사용할 경우 유전 상수(ϵ)가 64.4로 다른 유기 전해질보다 크기 때문에 전도도가 매우 좋은 장점이 있으나 점도(η)가 2.54 cp로 다른 유기 전해질보다 크고 리튬염인 $LiClO_4$ 의 농도가 0.8 mole/kg에서 1 mole/kg까지 증가될 경우 전도도도 증가하지만 그 이상의 농도에서는 오히려 감소하였으며, 이는 유기전해질을 사용할 경우 일정 농도 이상으로 이온이 증가됨에 따른 용매와 이온, 그리고 이온과 이온의 상호작용으로 인한 용액의 점도 증가로 볼 수 있으며, 이러한 사실과 비교해 볼 때 농도가 1mole인 $LiClO_4$ 에서 Li^+ 이온보다 이온 반경이 큰 Mn^{2+} 이온이 용해되면서 전극과 전해질의 계면과 용액 중의 용매와 이온, 그리고 이온과 이온간의 상호작용이 증가함으로 저항이 증가되고 이로 인해서 전해질의 전도도가 감소되며, 이온의 이동도가 저하되는 원인이 될 것이다.

따라서 정극활물질인 $LiMn_2O_4$ 에서 전위의 증가에 따라 전해질로 용해되는 Mn^{2+} 가 증가됨으로 전해질의 저항이 증가되기 때문에 전도도가 감소되고 이로 인해 $LiMg_{0.05}Mn_{1.9}O_4$ 나 $LiCr_{0.1}Mn_{1.9}O_4$ 에 비해 용량 감소가 커지는 또 다른 원인이 될 것이다.

4.1.2.3. 전위 변화 따른 AC 임피던스 측정

앞서의 정극활물질의 용해와 전도도 변화에서 나타난 결과를 확인하기 위하여 전극과 전해질에서 발생하는 저항을 전위 변화 따라서 임피던스를 측정하였으며, 이 결과를 Figures 9~11에 나타냈다.

Figure 9는 $LiMn_2O_4$ 의 주파수를 100 mHz에서 100 kHz까지 변화시키면서 측정된 임피던스 결과다. $LiMn_2O_4$ 는 cell 조립후 OCV인 2.8 V와 3.91 V에서는 용액 저항(R_s)과 전극과 전해질의 계면에서 발생하는 계면 저항(R_{ct}), 그리고 $LiMn_2O_4$ 내로의 확산 저항인 Warburg 임피던스가 나타나고 있으며, 이때 용액 저항(R_s)은 25.4~26.8 Ω/cm^2 이며, 계면 저항(R_{ct})은 3.91 V에서 34.4 Ω/cm^2 이다. 그러나 4.11 V이상에서는 전극 내에서 도전제인 KJ-Black와 활물질의 접촉 저항(R_c)이 나타나고 있으며, 전위가 증가될수록 용액 저항(R_s)과 계면 저항(R_{ct})이 크게 증가되는 것을 볼 수 있다. 이는 앞서의 Figure 8에 나타난 것처럼 Mn^{2+} 의 용해가 증가된 결과로 볼 때 이러한 Mn^{2+} 의 용해에 따른 저항의 증가로 사료되며, 4.21 V와 4.28 V에서 계면 저항(R_{ct})이 255.4 Ω/cm^2 과 276.7 Ω/cm^2 로 크게 나타나는 것을 볼 수 있다.

그러나 Mg나 Cr을 치환한 $LiMg_{0.05}Mn_{1.9}O_4$ 나 $LiCr_{0.1}Mn_{1.9}O_4$ 의 임피던스 결과를 나타낸 Figures 10과 11을 볼 때 $LiMn_2O_4$ 와 마찬가지로 전위의 증가에 따라 계면 저항(R_{ct})이 증가되는 경향을

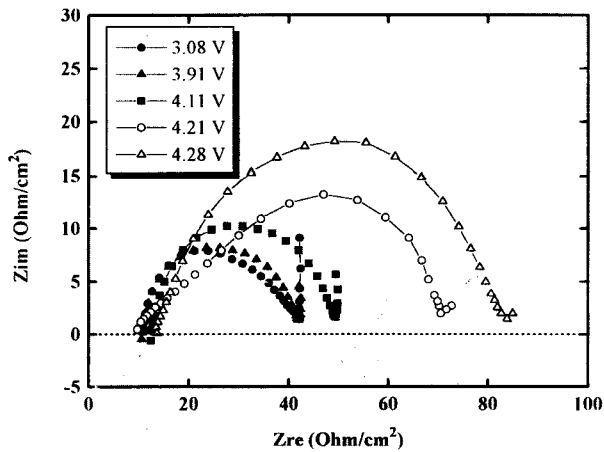


Figure 10. AC Impedance plot of LiMg_{0.05}Mn_{1.9}O₄ electrode electrode measured at the various potentials.

나타냈으나 LiMn₂O₄보다는 상대적으로 작은 계면 저항(R_{ct})이 나타나는 것을 볼 수 있다.

그러나 용액 저항(R_s)은 11.1~13.6 Ω/cm^2 으로 LiMn₂O₄의 25.4~26.8 Ω/cm^2 보다 적게 나타났으며, 이는 Figure 8과 Figure 9에 나타난 것처럼 Mn²⁺의 용해로 인한 전도도 감소와 이에 따른 전해질의 저항이 증가된 결과로 사료된다. 또한 LiMg_{0.05}Mn_{1.9}O₄의 계면 저항(R_{ct})은 4.28 V에서 60.3 Ω/cm^2 으로 LiCr_{0.1}Mn_{1.9}O₄의 38.5 Ω/cm^2 보다 다소 크게 나타났으며, 이는 Figure 8에 나타난 것처럼 LiMg_{0.05}Mn_{1.9}O₄의 4.3 V에서의 Mn²⁺의 용해가 LiCr_{0.1}Mn_{1.9}O₄ 보다 다소 크게 나타난 것과 일치하는 결과다.

따라서 이상의 결과로 볼 때 LiMn₂O₄의 용량 감소의 원인은 먼저 LiMn₂O₄의 비양론적 화합물의 형성이나 구조 내의 Mn³⁺이온에 증가로 인한 Jahn-Teller distortion의 발생과 3.5 V에서 4.3 V까지 반복 충·방전함에 따라 Mn²⁺의 용해로 전극과 전해질간의 계면 저항 증가하고 용매와 이온, 그리고 이온과 이온간의 상호 작용으로 전해질 내의 저항의 증가로 인한 결과로 판단되며, 이러한 LiMn₂O₄의 용량 감소를 줄이기 위해서는 Mn의 일부를 금속원소(M)으로 치환함으로써 Mn의 원자가를 3.5 이상으로 증가시키고 구조적인 안정성을 향상시키는 것이 가장 효율적인 것이다. 또한 Mn의 일부를 Mg나 Cr로 치환한 LiMg_{0.05}Mn_{1.9}O₄나 LiCr_{0.1}Mn_{1.9}O₄의 경우 전해질 내의 저항과 계면 저항 감소와 반복 사용에 대한 안정성의 증가를 나타냈으므로 리튬이차전지용 정극활물질로 효과적으로 사용이 가능할 것이다.

5. 결 론

리튬이차전지에서 정극 물질로 사용되는 LiMn₂O₄의 안정성을 부식이 발생할 수 있는 수용액 중에서 Tafel plot를 통해서 조사하였다.

1) 수용액에서 정극활물질의 안정성

① LiMn₂O₄의 합성시 서냉속도에 따른 영향

LiMn₂O₄의 합성시 일정한 소성온도에서 소성시킨 다음 서냉할 경우 서냉속도가 결정화에 영향을 미칠 수 있으므로 이에 대한 영향을 조사한 결과 0.75 V 이상에 Tafel 영역이 나타났으며, 10 $^{\circ}C/hr$ 로 서냉한 경우가 100 mA에서 0.185 mV로 가장 낮은 과전압을 나타냈다.

② 여러 가지 금속원소가 치환된 LiM_xMn_{2-x}O₄ 전극의 안정성

금속원소를 0.05M 만큼 치환한 경우 V⁵⁺를 제외하고는 10 $^{\circ}C/hr$ 로 서냉하여 합성한 LiMn₂O₄ 보다 낮은 과전압을 나타냈으며, 0.1

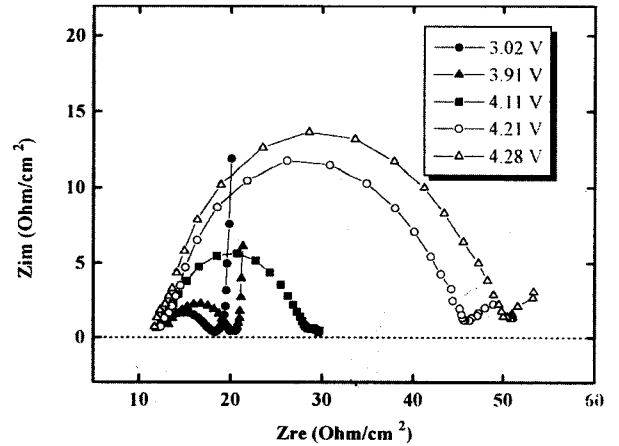


Figure 11. AC Impedance plot of LiCr_{0.1}Mn_{1.9}O₄ electrode electrode measured at the various potentials.

M을 치환한 경우도 낮은 과전압을 나타냈다.

또한 실제로 리튬이차전지에서 사용되는 유기전해질에서 전위변화에 따라 LiMn₂O₄에서 전해질로 용해되는 Mn²⁺의 양과 전해질의 전도도 변화를 측정함으로써 구조적인 안정성을 조사하였다.

2) 전위변화에 따른 정극활물질의 안정성 및 전해질의 전도도 변화

① 전해질에 용해된 Mn²⁺의 측정결과 LiMn₂O₄의 경우 3.91 V에서 4.29 V까지 0.01~0.03 mg/L였으나 Mn의 일부를 Mg나 Cr로 치환할 경우 3.91 V에서 4.29V까지 0.0014~0.0153 mg/L으로 전해질로 용해된 Mn²⁺의 양이 크게 감소되었다.

② 전위를 변화시키면서 전해질 용액의 전도도를 측정한 결과 LiMn₂O₄는 3.91 V에서 4.29V까지 5.15 mS/cm에서 2.62 mS/cm로 크게 감소되었으나 Mn의 일부를 Mg나 Cr로 치환한 경우는 3.91 V에서 4.29 V까지 6.1 mS/cm에서 3.09 mS/cm로 상대적으로 전도도의 감소폭이 적게 나타났다.

따라서 LiMn₂O₄를 리튬이차전지용 정극활물질로 사용할 때 Mn의 일부를 Mg²⁺나 Cr³⁺ 등의 금속원소를 미량 치환할 경우 부식반응에 대한 저항의 감소와 전위변화에 따른 Mn²⁺의 용해량이 줄어들었으며, 전해질에서 전도도의 감소가 적게 나타났으므로 그 구조적인 안정성이 향상된 것을 확인할 수 있으며, LiMn₂O₄의 성능향상을 기대할 수 있다.

참 고 문 헌

1. Z. X. Shu, R. S. McMillan, and J. J. Murray, *J. Electrochem Soc.*, **140**, 922 (1993).
2. W. J. Macklin, R. J. Neat, and R. J. Powell, *J. Power Sources*, **34**, 39 (1991).
3. F. Lubin, A. Lecerf, M. Broussely, and J. Labat, *J. Power Sources*, **34**, 161 (1991).
4. P. Barboux, J. M. Tarascon, and F. K. Shokoohi, *J. Solid State Chem.*, **94**, 185 (1991).
5. 이철태, 이진식, 김현중, *공업화학*, **9**, 220 (1998).
6. 이진식, 이철태, *공업화학*, **9**, 774 (1998).
7. Y. Kanzaki, A. Taniguchi, and M. Abe, *J. Electrochem Soc.*, **138**, 333 (1991).
8. J. T. Dudley, D. P. Wilkinson, G. Thomas, R. LeVae, S. Woo, H. Blom, C. Horvath, M. W. Jukow, B. Denis, P. Juric, P. Aghakian, and J. R. Dahn, *J. Power Sources*, **35**, 59 (1991).