

15-4-12

Mg와 Zn의 복합치환에 따른 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 정극 활물질의 결정 구조 및 전기화학적 특성

Crystal Structure and Electrochemical Properties of $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ Cathode Material by Complex Substitution of Mg and Zn

정인성*, 정해덕**, 구할본*

(In-Seong Jeong*, Hae-Duk Chung**, and Hal-Bon Gu*)

Abstract

Spinel LiMn_2O_4 and $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (M=Mg, Zn) powders were synthesized by solid-state method at 800°C for 36h. Crystal structure and electrochemical properties were analyzed by X-ray diffraction, charge-discharge test, cyclic voltammetry and ac impedance to $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$. All cathode material showed spinel structure in X-ray diffraction. Ununiform distortion which calculated by (111) face and (222) face was almost constant in spite of the change of the kind and the substituting ratio of the metal cation in $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (M=Mg, Zn). $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_4/\text{Li}$ 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 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4/\text{Li}$ cells showed the similar resistance of about 65~110 Ω before cycling.

Key Words : $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$, Cathode material, Crystal phase, Electrochemistry

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 Ni로

다 가격이 저렴한 스피넬 구조의 LiMn_2O_4 [4,5]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 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 정극 활물질은 매우 안정된 사이클 특성을 나타냈다. 따라서, Mn이 차지하고 있는 16d 자리에 금속 양이온을 치환함에 따라 LiMn_2O_4 의 사이클 특성을 개선할 수 있고, 치환 물질의 종류 및 치환량에 따라 전기화학적 특성을 더욱 개선시킬 수 있음을 알 수 있었다 [6-8].

본 연구에서는 기존의 연구 결과에서 우수한 사이클 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 복합치환

* : 전남대학교 전기공학과

(광주광역시 북구 용봉동 300번지,

Fax: 062-530-0077

E-mail : kooroom@hanmail.net)

** : 목포대학교 전기제어공학부 전기공학전공

2001년 10월 15일 접수, 2001년 11월 6일 1차 심사완료,

2001년 12월 5일 최종 심사완료

하여 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 를 제조하고, 금속 양이온 복합 치환에 따른 결정 구조 및 전기화학적 특성을 X-선 회절, 충방전 시험, 순환전압전류법 및 교류 임피던스 특성 등을 통하여 연구하였다.

2. 시료제조 및 실험방법

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

본 연구에서 사용한 정극 활물질 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 는 출발 물질 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.95%), MnO_2 (Aldrich, 95+%), MgO (Aldrich, 99.95%), ZnO (Aldrich, 99.95%)를 각각의 몰 비에 따라 에탄올 중에서 혼합하고, 100°C 에서 1시간 동안 진공 건조한 후 pellet형태로 만들어 800°C 에서 36시간동안 열처리하였다. 열처리된 각각의 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 시료를 Quartz 유발에서 미세하게 분쇄하여, 분체 325mesh에 통과시켰다. 이때, 입자의 크기는 $44\mu\text{m}$ 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°C 로 진공 건조하였다.

대향 전극으로는 Li 금속을 사용하였으며, 대향 전극의 면적은 $2.5\text{cm} \times 2.5\text{cm}$ 로 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 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 분말에 대하여 Rigaku사의 Dmax/1200 X-선 회절 분석기를 사용하여 결정 구조를 분석하였다. 주사범위(2θ)는 $5^\circ \sim 70^\circ$ 였고, 주사 속도는 $2^\circ/\text{min}$ 이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화시킨 $\text{CuK}\alpha_1$ (1.5405\AA)선이였다.

2.4 전기화학적 특성 분석

$\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4/\text{Li}$ 셀의 교류 임피던스 측정을 위해 glove box내에 구성된 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4/\text{Li}$ 셀에 대해 Zahner Elektrik사의 IM6 Impedance Measurement System을 이용하였으며, 이때 주파수 범위는 5mHz ~ 2MHz이었고, 진폭은 10mV이

었다. 또한, $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4/\text{Li}$ 셀의 순환전압전류 특성을 분석하기 위해 Wona Tech사의 WBCS3000을 이용하였으며, 주사 범위는 3.0V~4.5V(V vs. Li/Li^+)였고, 주사 속도는 $30\mu\text{V}/\text{s}$ 였다. 충방전 시험은 3.0V~4.3V(V vs. Li/Li^+) 범위에서 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 정전류밀도로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 정극 활물질의 결정 구조 분석

그림 1은 Mg와 Zn 치환에 따라 제조된 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 정극 활물질의 결정 구조를 분석하기 위하여 측정된 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 구조 이외의 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

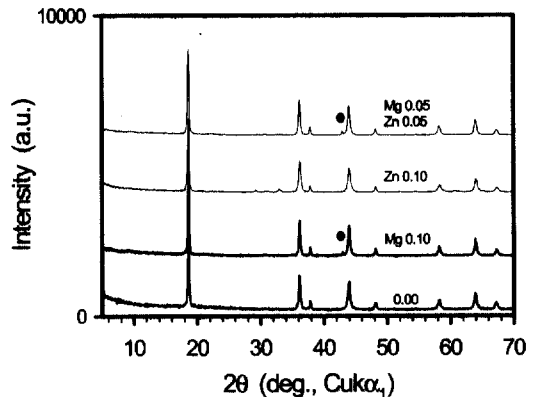


그림 1. $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 의 X-선 회절 분석.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$.

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[3], 본 연구에서 제조된 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 정극 활물질들은 모두 spinel 구조가 형성되었지만, Mg와 Zn 양이온의 치환량에 따라 결정 구조의 성장 정도가 다소 달라져 전기화학적 특성도 변화할 것으로 판단된다.

그림 2는 Mg와 Zn이 치환된 정극 활물질들에 대하여 (111)면과 (222)면에 의해 분석된 결정자 크기를 기준으로 구한 결정자의 불균일도(결정의 불완전성)를 나타내고 있다. 불균일도의 분석 방법은 같은 방향성을 갖는 (111)면과 (222)면에서 각각의 결정자 크기를 구하고, 각 면에서 분석된 결정자의 크기를 서로 이으면 결정자 크기의 차이를 알 수 있다. 즉, 각 면에서 분석된 결정자 크기의 차이가 결정 구조의 불균일도를 나타낸다. 그림에서 (111)면과 (222)면을 잇는 직선의 기울기가 불균일도를 나타낸다. 순수한 LiMn_2O_4 는 1.5정도의 기울기를 보이고, 금속 양이온이 치환된 정극 활물질들은 0.5정도의 기울기를 나타내며 금속 양이온의 종류나 치환량에 의존하지 않고 비슷한 정도의 불균일도를 보이고 있어, 순수한 LiMn_2O_4 에 비하여 안정된 결정 구조를 나타내는 것을 알 수 있었다. 이 불균일도를 X-선 회절 분석과 함께 분석해 볼 때, 금속 양이온의 치환에 따라 제조된 정극 활물질들은 스피넬 구조의 성장 정도는 다소 다르지만, 불균일도 분석 결과에서는 결정자의 크기가 비

슷한 정도를 나타냄에 따라 구조적 결함은 거의 없는 것으로 판단된다. 이에 따라, 금속 양이온이 치환된 정극 활물질들은 안정된 전기화학적 특성을 보일 것으로 예측할 수 있다.

3.2 정극 활물질의 전기화학적 분석

그림 3은 Mg와 Zn 양이온 치환량에 따라 제조된 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4/\text{Li}$ 셀의 방전 용량을 나타내고 있다. Zn가 치환된 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_4$ 정극 활물질은 첫 번째 사이클의 방전 용량이 95mAh/g으로 LiMn_2O_4 정극 활물질에 비하여 낮은 방전 용량을 나타냈지만, 50번째 사이클 이후에는 80mAh/g의 방전 용량을 나타내며, LiMn_2O_4 정극 활물질에 비하여 우수한 방전 특성을 나타냈다. LiMn_2O_4 정극 활물질에서, Mn^{3+} 양이온은 충방전 용량에 크게 기여하기도 하지만, 충방전 동안에 전해액과 화학적 반응을 일으켜 용량 감소의 주요한 원인이 되기도 한다. 이러한 Mn^{3+} 양이온 자리의 일부를 Zn^{2+} 가 치환되므로써 방전 용량은 감소하지만, 전해액과의 화학적 반응이 감소하여 방전 용량이 안정하게 되는 것으로 판단된다.

Mg가 치환된 정극 활물질들은 첫 번째 사이클에서 약 120mAh/g을 나타내고 50번째 사이클에서 약 110mAh/g을 나타내며, 순수한 LiMn_2O_4 나 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_4$ 정극 활물질에 비하여 첫 번째 사이클부터 높은 방전 용량을 보이고 있다. 이것은 Zn 양이온이 치환된 정극 활물질들과는 다른 특성을 나타내는 것이다. 이렇게 Mg가 치환된 정극 활물질이 LiMn_2O_4 나 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_4$ 정극 활물질에 비

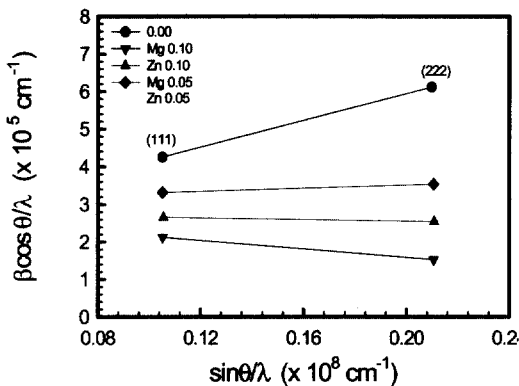


그림 2. $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 의 불균일도.
Fig. 2. Ununiform distortion of $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$.

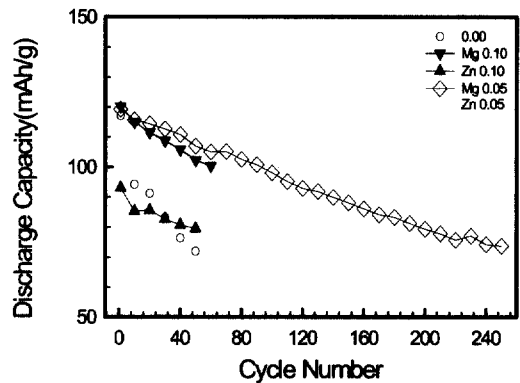


그림 3. $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4/\text{Li}$ 셀의 방전 용량.
Fig. 3. Discharge capacity of $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4/\text{Li}$ cell.

하여 높은 방전 용량을 나타내는 것은 Mg의 원자 질량이 Mn이나 Zn 양이온이 비하여 가볍고, 정극 활물질의 X-선 회절 분석 결과와 결정자의 불균일도에서 알 수 있듯이 Mg가 치환된 정극 활물질들의 결정 구조가 잘 형성되고, 결정자의 크기가 비교적 일정하여 구조적으로 안정하기 때문에 판단된다[6]. 결정 구조가 안정되면 Li⁺ 이온이 구조 내를 원활하게 intercalation/deintercalation 되기 때문에 충방전 특성도 우수하다. 또한, Mg와 Zn이 각각 0.05몰씩 복합치환된 LiMn_{1.9}Mg_{0.05}Zn_{0.05}O₄/Li 셀은 Mg와 Zn이 0.1몰씩 단독으로 치환된 정극들에 비하여 높고 안정된 사이클 특성을 나타냈다. LiMn_{1.9}Mg_{0.05}Zn_{0.05}O₄/Li 셀은 첫 번째 사이클에서 약 120mAh/h의 방전 용량을 보였고, 250번째 사이클에서는 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 4는 (a), (b) 및 (c)는 LiMn_{2-y}M_yO₄/Li 셀의 순환전압전류 곡선을 나타내고 있다. (a)는 Mn 자리에 Mg 양이온이 0.1몰 치환된 LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O₄/Li 셀에 대하여 순환전압전류 특성을 측정한 결과를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 두 개의 산화 피크가 4.0V와 4.15V 부근에서 나타나고 세 개의 환원 피크가 3.85V, 3.9V 및 4.1V 부근에서 나타나고 있는데, 이것은 각각 두 개의 산화·환원 피크를 나타내는 LiMn₂O₄ 정극 활물질과는 다른 반응 특성이다[3]. 환원시에 세 개의 피크가 나타나는 것은 Mn의 일부를 금속 양이온이 치환되었기 때문에 생기는 피크로 판단된다. 그러나, 두 번째 사이클에서도 두 개의 산화 피크와 세 개의 환원 피크가 반복적으로 나타나므로써 산화·환원 피크가 가역적임을 알 수 있었다. 4.0V와 3.9V에서 나타나는 피크는 리튬 이온이 intercalation/deintercalation함에 따라 결정 격자가 변화하는 과정이고, 4.15V와 4.1V에서 나타나는 피크는 리튬 이온이 intercalation/deintercalation에 따라 2개의 cubic 구조가 공존하는 과정이다. 산화·환원 피크는 모두 사이클이 진행되어도 피크의 크기나 위치에 큰 변화가 없이 안정됨을 알 수 있었다. 그런데, 첫 번째 사이클에서는 결정 격자의 변화에 의하여 나타나는 4.0V 부근의 산화 피크와 3.9V 부근의 환원 피크가 두 개의 cubic 구조의 공존에 의

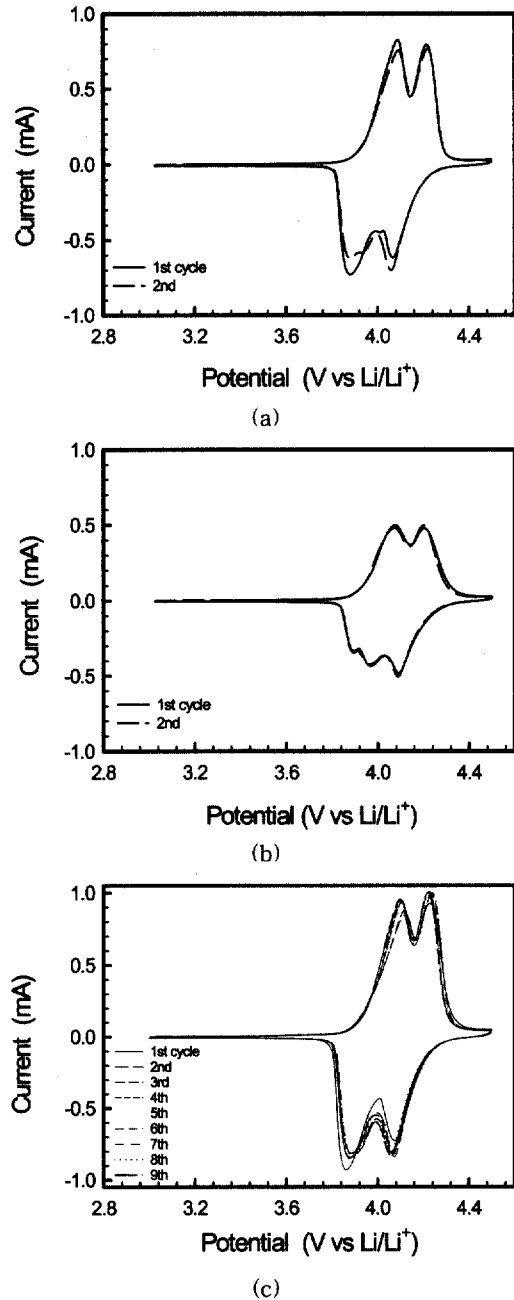


그림 4. LiMn_{2-y}M_yO₄/Li 셀의 순환전압전류 특성.
 (a) LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O₄ (b) LiMn_{1.9}Zn_{0.1}O₄
 (c) LiMn_{1.9}Mg_{0.05}Zn_{0.05}O₄
 Fig. 4. Cyclic voltammogram of LiMn_{2-y}M_yO₄/Li cell.
 (a) LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O₄, (b) LiMn_{1.9}Zn_{0.1}O₄
 (c) LiMn_{1.9}Mg_{0.05}Zn_{0.05}O₄.

해 나타나는 4.15V 부근의 산화와 4.0V 부근의 환원 피크보다 피크의 크기가 컸지만, 두 번째 사이클에서는 4.15V나 4.0V의 피크보다 작거나 비슷하게 나타났다. 이것은 사이클이 진행됨에 따라 전극 열화와 Jahn-Teller distortion에 의한 결정 격자의 변형이 발생되기 때문으로 판단된다. (b)는 Zn 양이온이 0.1몰 치환된 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_4/\text{Li}$ 셀에 대한 순환전압전류 특성을 측정된 결과를 나타내고 있다. Zn이 치환된 정극도 Mg가 치환된 정극과 비슷한 반응 특성을 나타내며, 두 개의 산화 피크와 세 개의 환원 피크를 보이고 있다. 즉, 4.05V와 4.2V 부근에서 두 개의 산화 피크가 나타나고, 4.1V, 3.92V 및 3.87V 부근에서 세 개의 환원 피크가 나타나고 있다. 그리고, Zn이 치환된 정극도 Mg가 치환된 정극과 같이 사이클 진행동안 피크의 크기나 위치에 큰 변화가 없이 안정됨을 알 수 있었다. 그렇지만, Zn이 치환된 정극은 Mg가 치환된 정극에 비하여 첫 번째 사이클부터 산화·환원 피크가 크게 감소한 것을 알 수 있다. 이 산화·환원 피크는 충방전 용량과 관계가 있는 것으로 충방전 시험에서 Zn이 치환된 정극이 Mg가 치환된 정극에 비하여 방전 용량이 크게 낮은 것과 일치한다. (c)는 Mg와 Zn 양이온이 0.05몰씩 치환된 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_4/\text{Li}$ 셀에 대한 순환전압전류 특성을 측정된 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 사이클부터 산화·환원 피크의 크기가 크고, 여러 사이클이 진행되는 동안에도 여전히 피크의 크기가 크고 안정된 특성을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이런 결과도 사이클 진행동안 안정된 방전 용량을 나타냈던 충방전 시험 결과와 일치하는 것이다. 이러한 결과들에 대한 원인은 명확하지 않지만, X-선 회절 및 불균일도 분석 결과와 같이 결정구조가 안정됐기 때문으로 판단된다.

모든 정극들의 산화 반응은 약 3.83V 부근에서부터 시작되고 있는데, 이것은 전자가 전리되기 시작하는 것을 의미한다. 따라서, 정극들의 이온화에너지는 약 1.83eV임을 알 수 있었다. 이 순환전압

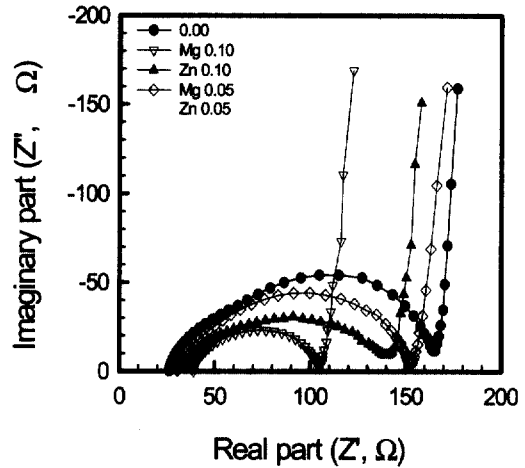


그림 5. 충방전 전의 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4/\text{Li}$ 셀에 대한 교류 임피던스.

Fig. 5. AC impedance of $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4/\text{Li}$ cell before cycling.

표 1. 충방전 전의 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4/\text{Li}$ 셀에 대한 교류 임피던스 값.

Table 1. AC impedance value of $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4/\text{Li}$ cell before cycling.

	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	C_s (μF)	L_s (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}

전류 그림을 통해서 볼 때 측정된 범위내에서 정극들은 모두 산화·환원 피크가 반복적으로 나타남으로써 가역적임을 알 수 있었다.

그림 5는 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4/\text{Li}$ 셀에 대한 충방전 시험 전의 교류 임피던스 측정 결과이고, 이 교류 임피던스로부터 구한 값들은 표 1에 나타내었다. 모든 셀의 전해액 저항(R_s)은 금속 양이온 치환량에 관계없이 32~35 Ω 정도를 나타내었다. 순수한 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ 셀은 충방전 시험 전에 약 135 Ω 의 정극 저항(R_{ct}), 약 7600 μF 의 캐패시턴스(C_s), 약 17 μH 의 인덕턴스(L_s) 그리고 약 $10^{-9}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ 의 확산

계수(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 10⁻⁸cm²s⁻¹ 정도를 나타내며, 안정된 임피던스 특성을 보이는 것을 알 수 있었다. 금속 양이온이 치환된 정극 활물질들은 모두 순수한 LiMn₂O₄ 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 LiMn₂O₄ 보다 1층 정도 빠르게 나타났다. 이러한 초기 임피던스의 안정성은 싸이클 진행동안의 전기화학적 특성과 매우 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서 Mg와 Zn을 복합치환하여 제조한 LiMn_{2-y}M_yO₄ 정극 활물질에 대한 결정 구조 및 전기화학적 특성을 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. X-선 회절 분석 결과, LiMn_{2-y}M_yO₄ 정극 활물질은 모두 spinel 구조가 형성되었다.
2. 불균일도 분석에서, Mg-O 또는 Zn-O의 원자간 결합력과 이온 반경이 서로 다른 Mg와 Zn이 동시에 치환됨에 따라 결정 구조에 대해 서로 보완하는 역할을 하여, 금속 양이온이 치환된 정극 활물질들이 순수한 LiMn₂O₄에 비하여 안정된 결정 구조 특성을 나타냈다.
3. 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.
4. 초기 교류 임피던스 분석에서도 금속 양이온이 치환된 정극 활물질들이 순수한 LiMn₂O₄에 비하여 안정된 임피던스 특성을 나타내는 것을 확인하였다. 초기 임피던스 특성은 전기화학적 특성과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

한국과학재단 지정 전남대학교 고품질전기전자 부품 및 시스템연구센터의 연구비 지원에 의해 연구되었음.

참고 문헌

- [1] K. M. Abraham, D. M. Pasquariello, and E. M. Willstaedt, "Discharge rate capacity of the LiCoO₂ electrode," J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 2, p. 482, 1998.
- [2] R. Kanno, H. Kubo, Y. Kawamoto, and Y. Takeda, "Structure and high-temperature decomposition process of LiNiO₂", electro-chemistry, Vol. 61, No. 12, p. 1453, 1993.
- [3] 정인성, 송희웅, 이 진, 박계춘, 박복기, 구할본, "열처리 조건에 따른 LiMn₂O₄ 정극 활물질의 결정 구조와 전기화학적 특성의 변화", 전기전자재료학회 논문지, Vol. 12, No. 4, p. 354, 1999.
- [4] I. S. Jeong, J. U. Kim, and H. B. Gu, "Electrochemical properties of LiMg_yMn_{2-y}O₄ spinel phases for rechargeable lithium batteries," J. Power Sources, Vol. 102, p. 55, 2001.
- [5] J. U. Kim, I. S. Jeong, S. I. Moon, and H. B. Gu, "Electrochemical characteristics of LiMn₂O₄-Polypyrrole composite cathode for lithium polymer batteries", J. Power Sources, Vol. 97-98, p. 450, 2001.
- [6] 정인성, 김종욱, 구할본, 김형근, 손명모, "LiMn_{2-y}M_yO₄ 정극 활물질의 전기화학적 특성 /I. LiMn_{2-y}Mg_yO₄의 결정 구조 및 AC Impedance 특성", 전기전자재료학회 논문지, Vol. 14, No. 4, p. 309, 2001.
- [7] 정인성, 김종욱, 구할본, 김형근, 손명모, 박복기, "LiMn_{2-y}M_yO₄ 정극 활물질의 전기화학적 특성/II. LiMn_{2-y}M_yO₄(M=Zn, Mg)의 충방전 및 순환전위전류 특성", 한국전기전자재료학회 논문지, Vol. 14, No. 4, p. 316, 2001.
- [8] 정인성, 구할본, 김종욱, 손명모, 이현수, "LiMn_{2-y}M_yO₄ 정극 활물질의 전기화학적 특성 /III. LiMn_{2-y}Mg_yO₄의 충방전 특성과 AC 임피던스의 온도 의존성", 전기전자재료학회 논문지, Vol. 14, No. 8, p. 663, 2001.