

## LiMn<sub>2-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>4</sub> 정극 활물질의 전기화학적 특성

### I. LiMn<sub>2-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>4</sub>의 결정 구조 및 AC Impedance 특성

#### The Electrochemical Characterization of LiMn<sub>2-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>4</sub> Cathode Material

#### I. Crystal Structure and AC Impedance Properties of LiMn<sub>2-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>4</sub>

정인성\*, 김종욱\*\*, 구활본\*, 김형곤\*\*\*, 손명모\*\*\*\*

(In-Seong Jeong\*, Jong-Uk Kim\*\*, Hal-Bon Gu\*, Hyung-Gon Kim\*\*\*, Myung-Mo Son\*\*\*\*)

#### Abstract

Crystallized LiMn<sub>2-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>4</sub> powder was prepared by calcining the mixture of LiOH·H<sub>2</sub>O, MnO<sub>2</sub> and MgO at 800°C for 36h in an air atmosphere. The structure of LiMn<sub>2-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>4</sub> crystallites was analyzed from powder X-ray diffraction data as a cubic spinel, space group Fd3m. Though all cathode material showed spinel phase based on cubic phase in X-ray diffraction, other peaks gradually exhibited and became intense with increasing y value in LiMn<sub>2-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>4</sub>. However, ununiform which calculated by (111) face and (222) face was constant in spite of the increase of y value, except pure LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. AC impedance of Li/LiMn<sub>2-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>4</sub> cells revealed the similar resistance of about 70Ω before cycling. In addition, The impedance of Li/LiMn<sub>1.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub> cell changed during charge and discharge or after cycling.

**Key Words** : LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiMn<sub>2-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>4</sub>, Cathode material, X-ray diffraction, AC impedance

#### 1. 서론

Chalcogen 화합물이나 리튬 금속 산화물들은 리튬 2차 전지의 정극 활물질로서 폭넓게 연구되어 왔다. 그러나, 리튬 2차 전지의 단점들을 개선하기 위하여 부극으로 리튬 금속 대신 탄소를 사용하게 되고, cell 전압이나 정극 안정성 면에서 chalcogen 화합물에 비해 우수한 특성을 갖고 있어 리튬 금속 산화물

을 정극 활물질로 사용하는 연구들이 활발하게 진행되어 왔다. 1990년에 소니사에서 리튬 금속 산화물을 정극으로 사용하고, 탄소를 부극으로 사용한 리튬 이온 전지를 최초로 상업화시킴에 따라 리튬 이온 전지에 대한 연구나 개발들이 크게 향상되었다. 탄소를 부극으로 사용하는 리튬 이온 전지에서는 정극의 특성이 전지 전체의 특성에 큰 영향을 미치기 때문에, 정극의 종류와 특성 향상의 중요성이 대두되어, 리튬 이온 전지용 정극에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 리튬 이온 전지[1]용 정극으로는 LiCoO<sub>2</sub>[2], LiNiO<sub>2</sub>[3], LiNi<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub>[4]와 같은 층상형 혼합물이 많이 사용되어 왔으나, 최근에는 Co나 Ni의 가격이 비싸기 때문에 3차원 구조를 가진 spinel형상의 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[5]가 리튬 이온 전지의 정극 물질로 많이 연구되고 있다. Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 방전 곡선은 0 < x ≤ 1 영역의 4V와 1 ≤ x < 2 영역의 3V로 주요한 두 개의 평탄 영역으로 나뉘어진다. 3V 영역에서, cubic 구조에서 tetragonal 구조로 형상 전이가 일어나기

\* : 전남대학교 전기공학과

(광주 광역시 북구 용봉동 300번지,

Fax: 062-530-0077

E-mail : u9698014@chonnam.ac.kr)

\*\* : 전북대학교 전자정보 사업단

\*\*\* : 조선이공대학 전기과

\*\*\*\* : 대구공업대학 세라믹공학과

2001년 1월 15일 접수, 2001년 2월 20일 1차심사완료

2001년 3월 13일 2차심사완료

때문에 Jahn-Teller 변형[6,7]과 커다란 부피 변화가 발생하여 충방전 과정동안 급격한 용량 감소가 나타나게 된다. 따라서,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 4V 영역에서만으로 사용이 제한된다. 그렇지만, 4V 영역에서도 용량 감소가 나타남에 따라 이러한 문제점을 해결하기 위한 연구들이 진행되고 있다.

4V 영역에서의 사이클 특성을 향상시키기 위해, 많은 연구자들은 Mn이 일부 치환된 spinel형  $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$  (M=Cr, Co, Ni 등)[8,9]의 특성에 대하여 연구해 왔다. Hosoya[8] 등은 Mn 대신에 치환된 양이온 금속 물질이 spinel의 안정성을 향상시킨다는 것을 보고하였다. 또한, Hayashi[9] 등은 치환된 정극 물질의 사이클 특성의 향상은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 Mn-O 결합력보다는 일부 치환된  $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 의 MO 팔면체의 M-O 결합력이 더 강하기 때문이라고 제안하고 있다.

본 연구에서는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 Mn 일부를  $\text{Mg}^{2+}$  양이온으로 치환하여 정극 활물질을 제조하고 X-선 회절 분석 및 AC impedance 측정을 통하여  $\text{Mg}^{2+}$  첨가량에 따른 결정 구조와 AC impedance가 전기화학적 특성에 미치는 영향에 대한 연구 결과를 보고한다.

## 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  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}_2$  및  $\text{MgO}$ 를 각각의 물비에 따라 에탄올 중에서 5시간 혼합하여 80°C로 에탄올을 증발시키고, 100°C에서 1시간 동안 진공 건조한 후 pellet형태로 만들어 800°C에서 36시간 동안 열처리하였다[10-12]. 열처리된 각각의  $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$  시료를 Quartz 유발에서 미세하게 분쇄하여, 분체 325mesh에 통과시켰다. 이때, 분말의 입사경은 44 $\mu\text{m}$  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 각 2cm의 Al foil에 도포하고, roll press로 압착한 후 10시간 동안 100°C로 진공 건조하여 제조하였다. 대향전극 및 참조 전극은 Li 금속을 사용하였으며, 대향전극의 면적은 2.5cm x 2.5cm로 하여 전지 성능이 정극에 의해 결정되도록 하였다. 전해액으로는 1M

$\text{LiClO}_4/\text{PC}$ (Merck Co.) 전해액을 사용하였다.

### 2.3 정극 활물질의 결정구조 분석

전극 제조에 사용된 각각의  $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$  분말을 Rigaku사의 Dmax/1200 X-선 회절 분석기를 사용하여 결정 구조를 분석하였다. 주사범위(=2 $\theta$ )는 5° ~ 70°였고, 주사 속도는 2°/min이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화시킨  $\text{CuK}\alpha_1$ (1.5405Å)선이었다.

### 2.4 AC impedance 측정 실험

$\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$  정극 활물질의 AC impedance 측정을 위해 동작 전극, 대향 전극 및 참조 전극으로 구성된 3전극 cell을 아르곤 분위기의 glove box내에 구성한 후, Li/ $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$  cell에 대해 Zahner Elektrik사의 IM6 Impedance Measurement System을 이용하여 AC impedance를 측정하였으며, 이때 주파수 범위는 5mHz ~ 2MHz이었고, 진폭은 10mV이었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 정극 활물질의 결정구조 분석

그림 1은 Mg 치환량에 따라 제조된  $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$

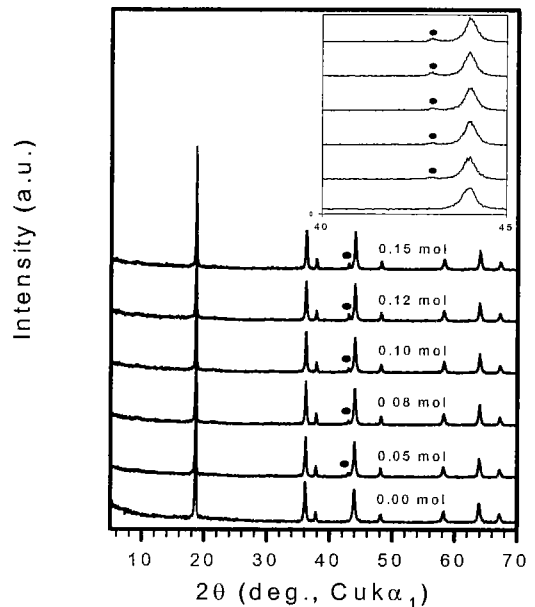


그림 1.  $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 의 X-선 회절 분석.

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

( $0 \leq y \leq 0.15$ ) 정극 활물질의 결정 구조를 분석하기 위하여 측정된 X-선 회절 분석 결과를 나타내고 있다. 제조된 정극 활물질들은 모두 cubic 형상을 기초로한 spinel 구조가 형성되었음을 알 수 있었다. 그러나, Mg 양이온 치환량이 점점 증가함에 따라 spinel 구조 이외의 다른 피크들이 생겨나고 있음을 알 수 있다(● 표시). 이것은 Mg의 치환량이 증가하므로써 Mn의 일부에 치환된 Mg 양이온들이 Mn 자리를 완전히 차지하지 못하여 규칙적인 spinel 구조가 형성되지 못 하였기 때문으로 판단된다. Mg의 첨가량이 증가하여도 다른 결정 구조와 관련된 피크는 나타나지 않음에 따라, 본 실험에서 제조된 정극 활물질들은 다른 구조는 형성되지 않고, 기본적으로 spinel 구조를 나타내면서 불규칙적인 원자 배열을 갖는 co-spinel 구조가 형성된 것으로 판단된다. 정극 활물질의 전기화학적 특성은 결정 구조의 성장 정도와 밀접한 관계가 있는 것으로 보고되고 있는데, 본 연구에서 제조된  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$  정극 활물질들은 spinel 구조는 형성되었지만 Mg 양이온의 치환량에 따라 결정 구조의 성장 정도가 달라져 전기화학적 특성도 변화할 것으로 판단된다.

그림 2는 그림 1의 X-선 회절 패턴에서 분석된 Mg 치환량과 격자 상수의 변화 관계를 나타내고 있다. 격자 상수는 Mg가 치환되지 않은 순수한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 에서는 8.2420[Å]을 보이고, 치환량이 증가함에 따라 격자 상수는 점점 감소하였다. 이것은 Mg의 치환량이 증가함에 따라 결정의 부피가 감소하고, 피크의 위치가 높은 각도( $2\theta$ )쪽으로 이동하는 것을 의미하는 것으로, hayashi[8]등이 연구한 결과와 비슷한 결과를 나타내고 있으며, Mg 양이온이

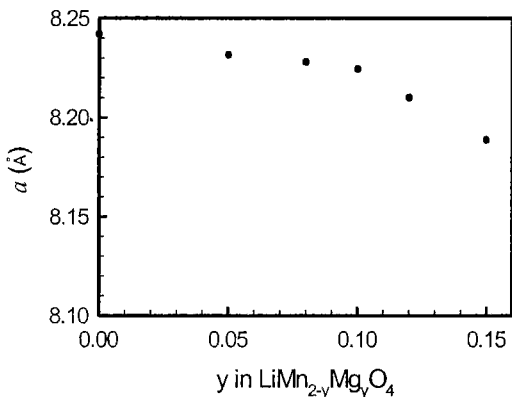


그림 2.  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$ 의 격자 상수의 변화.  
Fig. 2. Lattice parameter of  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$ .

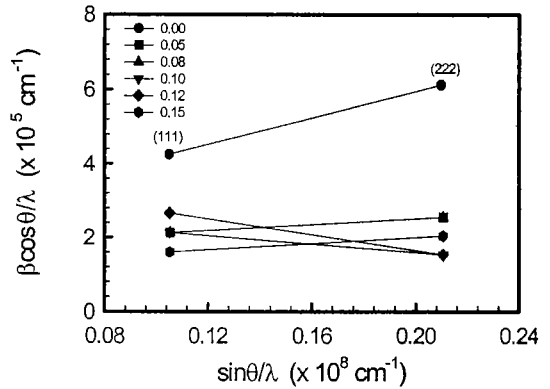


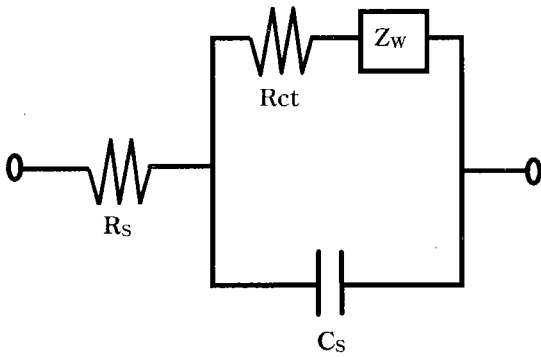
그림 3.  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$ 의 불균일도.  
Fig. 3. Ununiform distortion of  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$ .

Mn 자리에 치환됨에 따라  $\text{Mn}^{3+}$  이온들이 이온 반경이 작은  $\text{Mn}^{4+}$  이온으로 변화하기 때문으로 판단된다. 또한, Mn 대신에 Mg로 일부 치환하면, 격자 상수는 Mg의 치환량이 0.1몰까지는 조금씩 감소하지만 0.12이상에서는 급격히 감소하였다. 여기서, Mg 치환량이 증가하면 제2상으로써  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 으로 변화하는 경우가 있기 때문에, 본 실험에서는 Mg의 고용한계는 0.15미만이라 생각되어 Mg의 치환량은 0.15까지의 시료에 대하여 실험을 하였다.

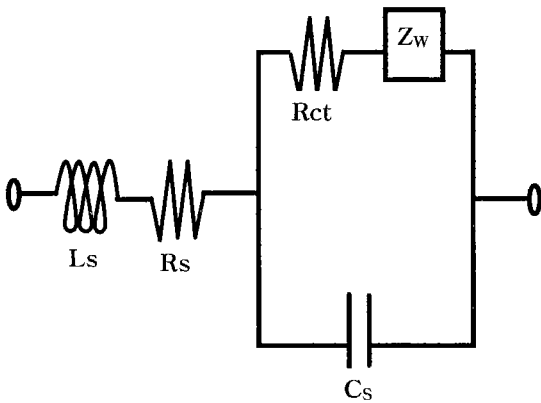
그림 3은 Mg이 치환된 정극 활물질들에 대하여 (111)면과 (222)면에 의해 분석된 결정자 크기를 기준으로 구한 결정자의 불균일도(결정의 불완전성)를 나타내고 있다. 그림에서 (111)면과 (222)면을 잇는 직선의 기울기가 불균일도를 나타낸다. 순수한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 1.5정도의 기울기를 보이고, Mg가 치환된 정극 활물질들은 0.5정도의 기울기를 나타내며 Mg 치환량에 의존하지 않고 비슷한 정도의 불균일도를 보이고 있어, 순수한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 에 비하여 안정된 결정 구조를 나타내는 것을 알 수 있었다. 이 불균일도를 X-선 회절 분석과 함께 분석해 볼 때, Mg의 치환량에 따라 결정 구조의 성장 정도는 달라지지만, 불균일도에서는 비슷한 정도를 나타냄에 따라 구조적 결함은 없는 것으로 판단된다. 이에 따라, Mg가 치환된 정극 활물질들은 비교적 안정된 전기화학적 특성을 보일 것으로 예측할 수 있다.

### 3.2 $\text{Li/LiMn}_{2-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$ cell의 AC impedance 분석

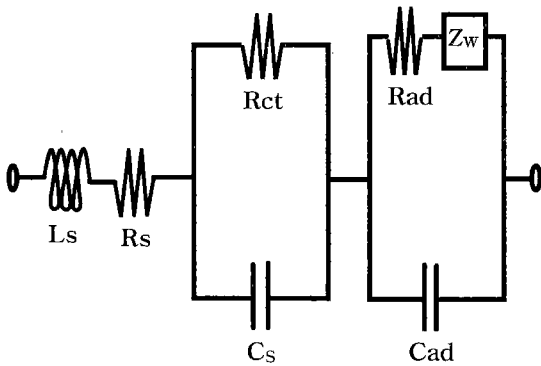
그림 4는 본 연구에서 측정된 AC impedance에 대한 등가회로를 나타내고 있다.  $R_s$ 는 전해질 저항을 나타내고,  $R_{ct}$ 는 정극 저항(전하 전이 저항),  $C_s$ 는



(a)



(b)



(c)

그림 4. 리튬 이온 전지의 등가 회로. (a) R과 C로 구성, (b) Ls를 포함 및 (c) 두 개의 반원.

Fig. 4. Equivalent circuit of Li ion cell: for (a) only R and Cs, (b) have Ls and (c) have two semicircle.

캐패시턴스, Ls는 인덕턴스 그리고 D는 확산계수를 나타낸다. Impedance 측정 후 등가회로를 작성하고, 작성된 등가회로에 대해 시뮬레이션을 통하여 실제 측정된 임피던스 스펙트럼과 임피던스 시뮬레이션을 비교하여 최적의 등가회로를 구성하였다. 실제 측정된 임피던스 스펙트럼과 작성된 등가회로를 기초로 하는 임피던스 시뮬레이션을 일치하도록 조정하여 최종적으로 최적의 등가회로를 구성하고, 이때 각 임피던스 요소들의 값을 구하였다. 그림 (a)는 R과 C로만 구성되어 있을 때, (b)는 Ls 성분이 포함되어 있을 때 그리고 (c)는 두 개의 반원이 중첩되어 있

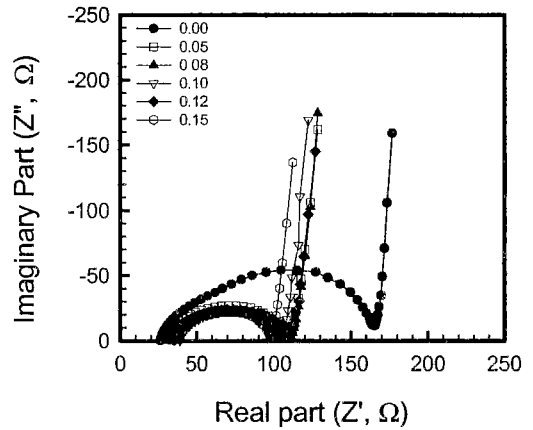


그림 5. 충전 전의 LiMn<sub>2-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>4</sub>의 AC impedance.

Fig. 5. AC impedance of LiMn<sub>2-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>4</sub> before charge.

표 1. 충전 전의 LiMn<sub>2-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>4</sub>에 대한 AC impedance 값.

Table 1. AC impedance value of LiMn<sub>2-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>4</sub> before charge.

	Rs (Ω)	Rct (Ω)	Cs (μF)	Ls (μH)	D
0.00	33	135.43	76267.4	17.1	2.2 × 10 <sup>-9</sup>
0.05	32	80.57	35112.5	13.8	6.8 × 10 <sup>-8</sup>
0.08	33	77.14	21366.5	12.8	7.2 × 10 <sup>-8</sup>
0.10	34	65.61	22794.4	14.3	8.2 × 10 <sup>-8</sup>
0.12	33	74.55	16463.1	12.6	5.4 × 10 <sup>-8</sup>
0.15	35	66.27	28880.6	13.3	8.0 × 10 <sup>-8</sup>

을 때를 나타낸다. 그런데, 대부분의 실제 임피던스 스펙트럼은 Ls 성분이 포함되어 있기 때문에 그림 (a)의 등가회로는 거의 사용되지 않는다.

그림 5는 Li/LiMn<sub>2-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>4</sub> cell에 대한 충방전 시험 전의 AC impedance 측정 결과이고, 이 AC impedance로부터 구한 값들은 표 1에 나타내었다. 모든 cell의 전해액 저항(Rs)은 Mg 치환량에 관계없이 32~35Ω 정도를 나타내었다. Mg 치환된 정극 활물질의 충방전 시험 전의 정극 저항(Rct)은 65~80Ω, 캐패시턴스(Cs)는 16000~35000μF, 인덕턴스(Ls)는 12.6~14.3μH 그리고 확산 계수(D)는 5~8×10<sup>-8</sup> 정도를 나타내며, 순수한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에 비하여 안정된 임피던스 특성을 보이는 것을 알 수 있었다. 또한, 각 임피던스에는 정극 내부의 리튬 이온 확산 속도에 의한 warburg 임피던스를 나타내는 직선 부분이

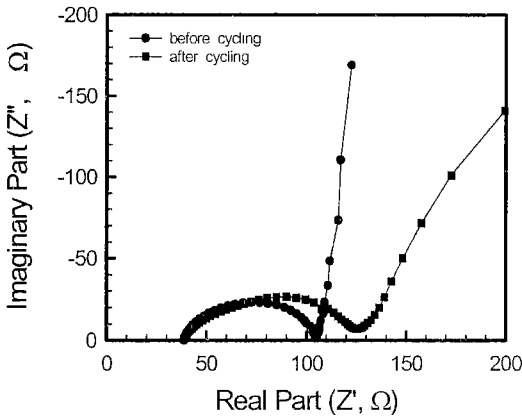


그림 6. 충방전 전과 후의 LiMn<sub>1.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub>의 AC impedance.

Fig. 6. AC impedance of LiMn<sub>1.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub> by cycling.

표 2. 충방전 전과 후의 LiMn<sub>1.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub>의 AC impedance 값.

Table 2. AC impedance value of LiMn<sub>1.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub> by cycling.

	Rs (Ω)	Rct (Ω)	Cs (μF)	Ls (μH)	D
충방전 시험전	34	65.61	22794.4	14.3	8.2×10 <sup>-8</sup>
충방전 시험후	35	100.14	97078.0	11.6	9.3×10 <sup>-12</sup>

보여지고 있다. 직선부분의 기울어진 정도의 변화는 cell 내부에서 리튬 이온 확산 속도를 의미한다. 그림 5에서 직선부분의 기울기는 미소한 차이로 구분하기 어려우나, 이온 확산 속도를 실제 계산하면 표 1에 나타낸 바와 같이 Mg를 치환한 정극 활물질들의 이온 확산 속도가 순수한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 보다 1승 정도 빠르게 나타났다. 위의 그림 5의 결과에 따라, 초기 AC 임피던스 값은 충방전 사이클 진행 동안의 전기화학적 안정성과 밀접한 관계가 있는데, Mg가 치환된 정극 활물질로 구성된 cell들은 순수한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에 비하여 안정된 전기화학적 특성을 보일 것으로 판단된다.

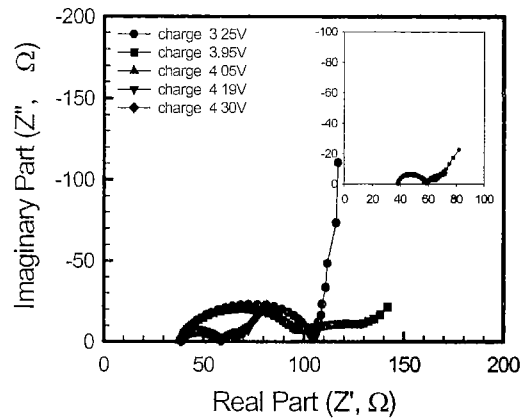


그림 7. 충전 과정 동안 LiMn<sub>1.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub>의 AC impedance.

Fig. 7. AC impedance of LiMn<sub>1.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub> during charge.

표 3. 충전 과정 동안 LiMn<sub>1.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub>의 AC impedance 값.

Table 3. AC impedance value of LiMn<sub>1.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub> during charge.

V	Rs (Ω)	Rct (Ω)	Cs (μF)	Ls (μH)	D
3.25	36	66.81	23614.5	12.3	7.9×10 <sup>-8</sup>
3.95	36	61.21	19108.0	11.8	6.7×10 <sup>-8</sup>
4.05	37	20.27	4234.8	13.7	5.3×10 <sup>-9</sup>
4.19	38	20.23	4200.9	13.6	1.2×10 <sup>-9</sup>
4.30	38	20.22	4222.3	13.5	8.6×10 <sup>-8</sup>

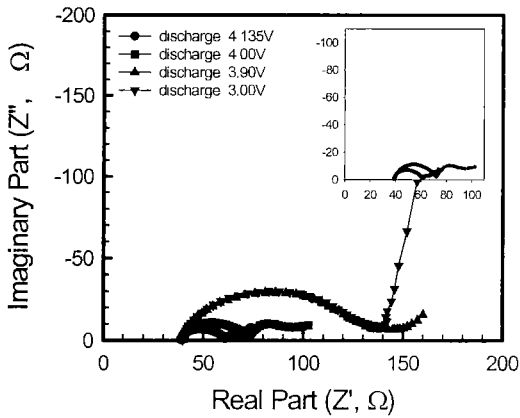


그림 8. 방전 과정 동안  $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ 의 AC impedance.  
 Fig. 8. AC impedance of  $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$  during discharge.

표 4. 방전 과정 동안  $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ 의 AC impedance 값.  
 Table 4. AC impedance value of  $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$  during discharge.

V	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	$C_s$ ( $\mu\text{F}$ )	$L_s$ ( $\mu\text{H}$ )	D
4.13	36	18.57	5505.4	13.5	$5.3 \times 10^{-9}$
4.00	37	21.14	6087.1	13.7	$2.7 \times 10^{-9}$
3.90	37	100.6	29955.9	13.1	$7.2 \times 10^{-9}$
3.00	37	100.5	28783.5	12.9	$6.1 \times 10^{-8}$

그림 6과 표 2는 Mg가 0.1몰 치환된 cell에 대한 충방전 시험 전과 충방전 시험 후의 AC impedance 측정 결과와 임피던스 값의 변화를 나타낸 것이다. 충방전이 진행된 후에도 전해액 저항은 거의 변화가 없었지만, 정극 저항은 약  $35\Omega$  정도, 캐패시턴스는 약  $70000\mu\text{F}$  정도 증가하였으며, 리튬 이온의 확산 계수는 약  $10^{-8}$ 에서  $10^{-12}$ 으로 4승 정도 감소하였다. 또한 warburg 임피던스를 나타내는 직선의 기울기도 충방전 시험 전에는 거의 수직에 가까웠지만, 충방전 시험 후에는 기울기의 경도가 작아져 리튬 이온의 확산 속도가 느려졌음을 나타내고 있다. 이러한 현상은 충방전 사이클이 진행됨에 따라 정극 활물질

내의 Mn이 용해되어 Jahn-Teller distortion에 의한 구조적 결함 때문에 임피던스가 증가하고, 리튬 이온의 확산 속도가 느려진 것으로 판단된다. 이런 결과에 의해, 사이클이 진행함에 따라 정극의 임피던스 값들이 증가하고 확산 계수는 낮아져 전기화학적 특성에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

그림 7과 표 3 그리고 그림 8과 표 4는  $\text{Li}/\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$  cell에 대한 충·방전이 진행되는 동안의 AC impedance 측정 결과와 임피던스 값의 변화를 나타내고 있다. 충전 과정 동안, O.C.V.에서 정극 저항은  $66\Omega$ 를 나타내고 평탄 영역이 시작되는 3.95V 부근에서는  $61\Omega$  정도로 비슷한 값을 보이다가 평탄 영역이 나타나는 4.05V, 4.19V 그리고 충전이 끝나는 4.30V에서는  $20\Omega$  정도로 크게 감소하였다. 또한, 캐패시턴스 값도 비슷한 경향을 나타내었다(인덕턴스 값은 거의 비슷). 확산 계수는 충전 과정동안  $10^{-8}$  정도로 거의 비슷하였지만, 평탄 영역이 나타나는 4.05V와 4.19V 부근에서는  $10^{-9}$  정도로 1승 정도 낮아지는 것을 알 수 있었다. 따라서, 평탄 영역에서는 결정 구조의 변화가 일어나면서 리튬 이온의 확산 속도가 낮아지는 것을 알 수 있었다. 방전 과정 동안의 임피던스 변화는 충전 과정과는 반대적인 변화를 나타내었다. 방전 과정 동안의 평탄 영역인 4.13V와 4.00V 부근에서는  $20\Omega$  정도를 나타내다가 평탄 영역이 거의 끝나는 3.90V와 방전이 끝난 3.00V에서는  $100\Omega$  정도로 크게 변화하였으며, 캐패시턴스도  $5500\mu\text{F}$ 에서  $28000\mu\text{F}$ 로 크게 증가하였다. 이것은 순수한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 임피던스 분석을 행한 Pistoia[7]등의 연구 결과와 비슷한 결과를 나타내고 있다. 이처럼, 정극 저항이 충전 과정에는 점차 감소하고, 방전 과정에서는 다시 증가하는 것은 충전동안 결정 구조에서 리튬 이온이 빠져나감에 따라 구조적으로 안정하게 되고, 방전 과정에서는 결정 구조 내로 리튬 이온이 들어옴에 따라 구조적으로 불안정하게 되기 때문으로 판단된다. 또한, 확산 계수는 충전 과정과 같이 평탄영역에서 1승 정도 낮은 값을 나타냈다. 이러한 현상은 warburg 임피던스의 기울기에서도 알 수 있었다. 그런데 특이할만한 현상은 충방전 과정 동안의 임피던스에서 보면, 충전이 시작되기 전과 방전이 끝난 후를 제외하고 모두 미세한 두 개의 semicircle이 나타난다. 이것은 충방전 과정 동안에 이중층 캐패시턴스가 형성되고, 분극 현상이 나타나기 때문으로 판단된다. 이러한 이중층 캐패시턴스나 분극 현상은 충전 시작 전과 방전 후에는 사라지는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

본 연구에서 제조한  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$  정극 활물질에 대한 X-선 회절 분석과  $\text{Li}/\text{LiMn}_{2-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$  cell의 AC impedance 특성을 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. X-선 회절 분석 결과,  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$  정극 활물질은 모두 cubic 구조에 기초한 spinel 구조이며, 다른 구조는 형성되지 않고 co-spinel 구조가 형성되었다.
2. 충방전 시험 전과 충방전 시험 후의 AC impedance에서, 충방전 시험 후의 impedance 값은 충방전 시험 전에 비하여 정극 저항은  $35\Omega$  정도, 캐패시턴스는  $70000\mu\text{F}$  정도 증가하고, 확산 계수는 4승 정도 낮아졌다. 이것은 충방전 과정 동안 결정 구조의 결합에 의한 정극의 열화 때문으로 판단된다.
3. 충방전 과정 동안의 impedance에서, 충전 과정 동안은 정극 저항은  $45\Omega$  정도, 캐패시턴스는  $20000\mu\text{F}$  정도 임피던스 값이 점점 감소하였으나, 방전 과정 동안에는 충전 과정과는 반대로 임피던스 값이 점점 증가하였으며, 충방전 과정 동안의 평탄 영역에서는 셀 전위 변화 영역에 비하여 확산 계수가 1승 정도 낮아졌다.
4. 결정 구조 및 AC impedance 특성은 전기화학적 특성과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었고, Mg가 치환된  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$  정극 활물질은 결정 구조나 AC impedance 특성이 비교적 안정하여 전기화학적 특성이 안정할 것으로 판단된다.

#### 참고 문헌

- [1] H. B. Gu, J. U. Kim, H. W. Song, G. C. Park, B. K. Park, "Electrochemical Properties of Carbon Composite Electrode with Polymer Electrolyte for Electric Double-Layer Capacitor," *Electrochimica Acta*, Vol. 45, pp. 1533-1536, 2000.
- [2] J. N. Reimers, J. R. Dahn, and U. von Sacken, "Effects of Impurities on the Electrochemical Properties of  $\text{LiCoO}_2$ ," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 140, No. 10, pp. 2752-2754, 1993.
- [3] J. R. Dahn, U. von Sacken, M. W. Juzkow and H. Al-Janaby, "Rechargeable  $\text{LiNiO}_2$ /Carbon Cells," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 138, No. 8, pp. 2207-2211, 1991.
- [4] T. Ohzuku, "Preliminary Results on Synthesis and Characterization of  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) for 4-Volt Class of Rechargeable Lithium Cells," *Chemistry Express*, Vol. 5, No. 10, pp. 733-736, 1990.
- [5] 이재안, 김종욱, 구할본, "리튬 폴리머전지용 PVDF/PAN계 고분자 전해질의 이온 전도 특성", *전기전자재료학회논문지*, Vol. 13, No. 4, pp. 306-311, 2000.
- [6] A. D. Robertson, S. H. Lu, W. F. Averill and W. F. Howard, Jr., " $\text{M}^{3+}$ -Modified  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Spinel Intercalation Cathodes," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, No. 10, pp. 3500-3503, 1997.
- [7] G. Pistoia, D. Zane and Y. Zhang, "Some Aspects of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Electrochemistry in the 4 Volt Rang," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, No. 8, pp. 2551-2557, 1995.
- [8] M. Hosoya, H. Ikuta and M. Wakihara, "Single Phase Region of Cation Substituted Spinel  $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Cr, Co and Ni}$ ) and Cathode Property for Lithium Secondary Battery," *solid state Ionics*, Vol. 111, pp. 153-159, 1998.
- [9] N. Hayashi, H. Ikuta and M. Wakihara, "Cathode of  $\text{LiMg}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  and  $\text{LiMg}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-\delta}$  spinel Phases for Lithium Secondary Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 146, No. 4, pp. 1351-1354, 1999.
- [10] S. T. Myung, H. T. Chung, S. Komaba, N. Kumagai, H. B. Gu, "Capacity Fading of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode Synthesized by the emulsion drying method," *J. Power sources*, Vol. 90, pp. 103-108, 2000.
- [11] 정인성, 구할본, "용매로써 물을 사용한 Sol-Gel 법에 의해 제조된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극 활물질의 전기화학적 특성", *전기전자재료학회논문지*, Vol. 12, No. 3, pp. 229-235, 1999.
- [12] 정인성, 송희웅, 이 진, 박계춘, 박복기, 구할본, "열처리조건에 따른  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극 활물질의 결정 구조와 전기화학적 특성의 변화", *전기전자재료학회논문지*, Vol. 12, No. 4, pp. 354-360, 1999.