

LiMn_{2-y}M_yO₄ 정극 활물질의 전기화학적 특성

II. LiMn_{2-y}M_yO₄(M=Zn, Mg)의 충방전 및 순환전위전류 특성

The Electrochemical Characterization of LiMn_{2-y}M_yO₄ Cathode Material

II. Charge and Discharge Property and Cyclic Voltammetry of

LiMn_{2-y}M_yO₄(M=Zn, Mg)

정인성^{*}, 김종욱^{**}, 구할본^{***}, 김형곤^{****}, 손명모^{*****}, 박복기^{*****}

(In-Seong Jeong^{*}, Jong-Uk Kim^{**}, Hal-Bon Gu^{***}, Hyung-Gon Kim^{****}, Myung-Mo Son^{*****}, Bok-Kee Park^{*****})

Abstract

Cathode materials LiMn_{2-y}M_yO₄ (M=Zn and Mg) were obtained by reacting the mixture of LiOH·H₂O, MnO₂ and MgO or ZnO at 800°C for 36h in an air atmosphere. These materials showed an extended cycle life in lithium-anode cells working at room temperature in a 3.0 to 4.3V potential window. Among these materials, LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O₄ showed the best cycle performance in terms of the capacity and cycle life. The discharge capacities of the cathode for the Li/LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O₄ cell at the 1st cycle and at the 70th cycle were about 120 and 105mAh/g, respectively. This cell capacity is retained by 88% after 70th cycle. In cyclic voltammetry measurement, all cells revealed two oxidation peaks and reduction peaks. However, Li/LiMn_{2-y}M_yO₄ cell substituted with Zn and Mg showed new reaction peak during reduction reaction.

Key Words : LiMn₂O₄, Cathode material, Charge and discharge, Cyclic voltammetry

1. 서론

현재 사용되고 있는 4V급 리튬 이온 전지의 정극 활물질로는 LiCoO₂, LiNiO₂, LiCo_{1-x}Ni_xO₂ 등 2차원적인 층상 구조를 갖는 물질과 LiMn₂O₄ 등 3차원적인 spinel 구조를 갖는 물질들이 있다. 현재, 대부분의

상업용 리튬 이온 전지들은 LiCoO₂를 정극 활물질로 사용하고 있지만, spinel 구조의 LiMn₂O₄[1-3]는 층상 구조의 정극 활물질들에 비해 공기 분위기에서도 쉽게 제조할 수 있고, Co나 Ni에 비하여 자원이 풍부하여 가격이 싸다는 잇점이 있어 LiCoO₂를 대체할 수 있는 정극 활물질로써 주목받고 있다. 그러나, LiMn₂O₄ 정극 활물질은 충방전 과정동안에 전해액과의 반응에 의한 양이온의 용해와 Jahn-Teller distortion이 발생하여 4V 영역에서의 급격한 용량 감소와 전극 열화가 나타나는 단점을 가지고 있다. LiMn₂O₄ 정극 활물질의 단점을 보완하기 위하여, Suzuki[4] 등 많은 연구자들은 Mn이 일부 치환된 spinel형 LiM_yMn_{2-y}O₄ (M=Ti, Ge, Fe, Ni, Cu, Cr, Co 등)의 특성에 대하여 연구해 왔다.

Zn²⁺ 과 Mg²⁺ 양이온의 치환은 LiMn₂O₄에서 충방전 반응시 전해액과의 반응에 의하여 용량 및 싸이

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

** : 전북대학교 전자정보 사업단

*** : 조선이공대학 전기과

**** : 대구공업대학 세라믹공학과

***** : 호원대학교 전기공학과

2001년 1월 15일 접수, 2001년 2월 16일 1차심사완료
2001년 2월 27일 2차심사완료

클 안정성 감소의 주요한 원인이 되는 Mn^{3+} 의 양을 줄일 수 있어 싸이클 안정성이 향상될 것으로 기대되며, 특히 Mg^{2+} 양이온은 원자 질량이 매우 작아 단위 질량당의 충방전 특성 및 싸이클 안정성이 크게 개선될 것으로 기대된다.

본 연구에서는 $LiMn_2O_4$ 의 Mn 일부를 Zn^{2+} 과 Mg^{2+} 양이온으로 치환하여 제조한 $LiMn_{2-y}M_yO_4$ 을 Li 이온 전지의 정극 재료로 이용하기 위해 순환전위전류 특성과 충방전 특성에 대하여 연구하였다.

2. 시료제조 및 실험방법

2.1 $LiMn_{2-y}M_yO_4$ 의 제조

본 연구에서 사용한 정극 활물질 $LiMn_{2-y}M_yO_4$ 는 출발 물질 $LiOH \cdot H_2O$, MnO_2 및 MgO 또는 ZnO 를 각각의 몰 비에 따라 혼합하여 제조하였으며, 정극 활물질 제조 과정은 본 연구 논문(1)에 잘 나타나 있다.

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 $LiClO_4/PC$ (Merck Co.) 전해액을 사용하였다.

2.3 정극 활물질의 충방전 및 순환전위전류 특성 분석

$LiMn_{2-y}M_yO_4$ 정극 활물질의 전기화학적 특성 측정을 위해 동작 전극, 대향 전극 및 참조 전극으로 구성된 3전극 cell을 아르곤 분위기의 glove box내에서 구성한 $Li/LiMn_{2-y}M_yO_4$ cell에 대해 Zahner Elektrik사의 IM6 Impedance Measurement System를 이용하여 4.5V ~ 3.0V 범위에서 $30 \mu V/s$ 의 주사속도로 순환전위전류 특성 시험을 행하였고, 4.3V ~ 3V 범위에서 $0.1mA/cm^2$ 의 전류밀도로 충방전 특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 $Li/LiMn_{2-y}M_yO_4$ Cell의 충방전 특성

그림 1은 Zn 양이온 치환량에 따라 제조된 $Li/LiMn_{2-y}Zn_yO_4$ ($y=0, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12, 0.15$) cell의 방전 용량을 나타내고 있다. $LiMn_{2-y}Zn_yO_4$ 에서 y값이 증가함에 따라 초기 방전 용량이 점점 감소하였다. 이것은 $LiMn_{2-y}Zn_yO_4$ 정극 활물질에서 Zn 양이온의 치환량이 증가함에 따라 충방전 용량에 중요한 역할을 하는 Mn^{3+} 양이온 자리에 Zn^{2+} 양이온이 치환되면서 충방전 용량에 기여하는 Mn^{3+} 양이온의 수가 줄고, 상대적으로 충방전 용량에는 기여하지 않는 Zn^{2+} 양이온과 Mn^{4+} 양이온이 증가하였기 때문으로 판단된다. $LiMn_{1.9}Zn_{0.1}O_4$ 정극 활물질은 첫 번째 싸이클의 방전 용량이 100mAh/g으로 $LiMn_2O_4$, $LiMn_{1.95}Zn_{0.05}O_4$, $LiMn_{1.92}Zn_{0.08}O_4$ 정극 활물질에 비하여 낮은 방전 용량을 나타냈지만, 100번째 싸이클 이후에는 75mAh/g의 방전 용량을 나타내며, 다른 정극 활물질에 비하여 우수한 싸이클 안정성을 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 충방전 용량은 감소하지만, 전해액과의 화학적 반응이 감소하여 충방전 용량이 안정하게 되는 것으로 판단된다[5]. $LiMn_{1.88}Zn_{0.12}O_4$ 와 $LiMn_{1.85}Zn_{0.15}O_4$ 는 Mn^{3+} 양이온 일부에 Zn^{2+} 양이온이 과도하게 치환되므로써 결정 구조가 잘 형성되지 않았고, Zn 양이온 일부가 Li 양이온의 자리를 차지하기 때문에 방전 용량이 감소하는 것으로 판단된다.

그림 2는 Mg 양이온 치환량에 따라 제조된 $Li/LiMn_{2-y}Mg_yO_4$ ($y=0, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12, 0.15$)

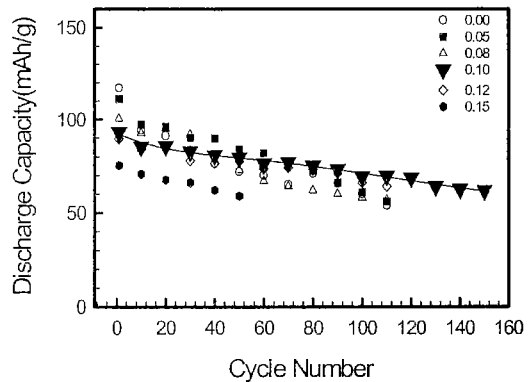


그림 1. $LiMn_{2-y}Zn_yO_4$ 의 방전 용량.

Fig. 1. Discharge capacity of $LiMn_{2-y}Zn_yO_4$.

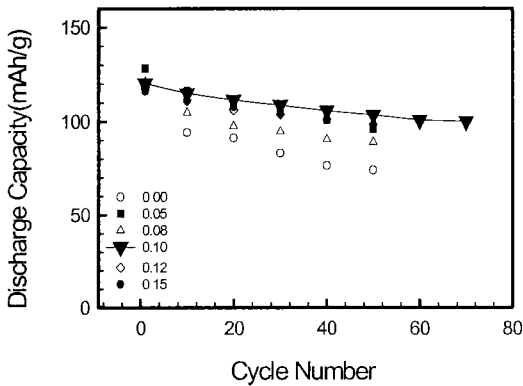


그림 2. $\text{LiMn}_{2-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$ 의 방전 용량.
 Fig. 2. Discharge capacity of $\text{LiMn}_{2-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$.

cell의 방전 용량을 나타내고 있다. Mg가 치환된 정극 활물질들은 순수한 LiMn_2O_4 정극 활물질에 비하여 첫 번째 사이클부터 높은 방전 용량을 나타내고 있다. 이것은 Zn 양이온이 치환된 정극 활물질들과는 다른 특성을 나타내는 것이다. 이렇게 Mg가 치환된 정극 활물질이 다른 정극 활물질에 비하여 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 때문으로 판단된다. 결정 구조가 안정되면 Li^+ 이온이 구조내를 원활하게 intercalation/deintercalation 되기 때문에 안정된 구조에서는 충방전 특성도 우수하다. Mg가 치환된 정극 활물질도 Zn이 치환된 정극 활물질처럼 치환량이 증가함에 따라 초기 방전 용량이 점점 감소하였다. 이것은 $\text{LiMn}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$ 정극 활물질에서와 같이 Mg 양이온의 치환량이 증가함에 따라 충방전 용량에 중요한 역할을 하는 Mn^{3+} 양이온 자리에 Mg^{2+} 양이온이 치환되면서 충방전 용량에 기여하는 Mn^{3+} 양이온의 수가 줄고, 상대적으로 충방전 용량에는 기여하지 않는 Mg^{2+} 양이온과 Mn^{4+} 양이온이 증가하였기 때문으로 판단된다. 그림에서 보는 것처럼 LiMn_2O_4 정극 활물질이 양이온 치환된 정극 활물질에 비하여 용량 감소율이 크게 나타났으며, 제조된 정극 활물질중에 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ 정극 활물질은 충방전 용량이나 사이클 수명에서 가장 우수한 특성을 보였다. $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ 정극 활물질은 첫 번째 사이클과 70 번째 사이클에서 각각 120과 105mAh/g의 방전 용량

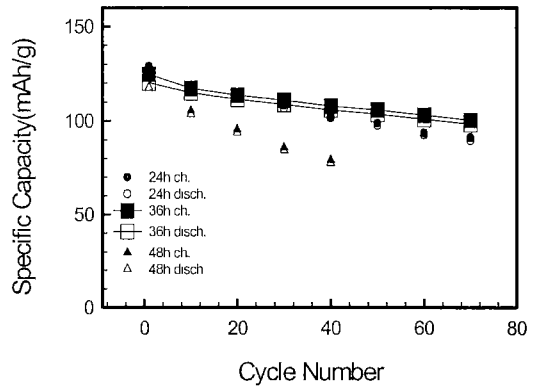


그림 3. 열처리 시간에 따른 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ 의 충방전 용량.
 Fig. 3. Charge and discharge capacity of $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ by calcining time.

을 나타냈다. 반면에, LiMn_2O_4 정극 활물질은 첫 번째와 50번째에서 각각 117과 73mAh/g의 방전 용량을 나타냈다. Zn과 Mg의 치환량이 증가함에 따라 Mn의 산화수는 증가하고 방전 용량은 감소하지만, 사이클 특성은 향상되는 것을 알 수 있었다. 여기서 Zn과 Mg의 치환량에 따른 초기 방전 용량의 감소와 사이클 안정성을 고려하면 Zn과 Mg의 치환량은 0.1몰 정도가 정극 재료로서 양호하다고 판단된다.

그림 3은 $\text{Li}/\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ cell에 대한 열처리 시간과 충방전 용량과의 관계를 나타낸 것이다. 36시

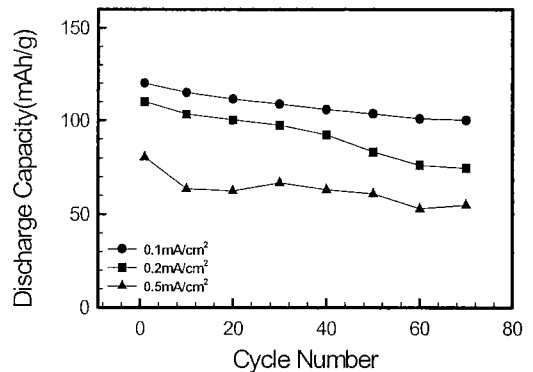


그림 4. 전류 밀도에 따른 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ 의 방전 용량.
 Fig. 4. Discharge capacity of $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ by constant current density.

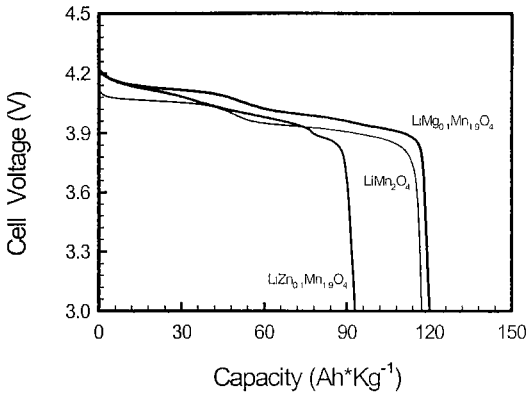


그림 5. $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Mg}$)의 초기 방전 곡선.
 Fig. 5. Initial discharge curve of $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Mg}$)

간 열처리하여 제조한 정극 활물질로 구성된 정극이 을 나타냈다. 반면에, LiMn_2O_4 정극 활물질은 첫 번째 충방전 용량이나 싸이클 수명에서 다른 정극에 비해 우수한 특성을 보였다. 따라서, 열처리 조건은 800°C 36시간이 가장 적당함을 확인할 수 있었다.

그림 4는 $\text{Li}/\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ cell에 대한 전류밀도와 방전 용량과의 관계를 나타낸 것이다. 전류밀도가 증가함에 따라 방전 용량은 감소하였지만, $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도에서는 첫 번째와 70번째 싸이클에서 각각 110과 $85\text{mAh}/\text{g}$ 정도의 방전 용량을 보였고, $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도에서는 첫 번째와 70번째 싸이클에서 각각 80과 $70\text{mAh}/\text{g}$ 정도의 방전 용량을 보였다. 이것은 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도에서 보인 방전 용량의 87% ($0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 일 때), 65% ($0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 일 때) 정도를 나타내는 것으로서 전류 밀도가 증가하여도 비교적 안정한 방전 특성을 보임을 알 수 있었다.

그림 5는 LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ cell의 초기 방전 곡선을 나타내고 있다. 그림에서, 순수한 $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ cell은 4.15V 부근에서 방전이 시작되는 반면에 금속 양이온이 치환된 $\text{Li}/\text{LiMn}_{1.9}\text{M}_y\text{O}_4$ cell은 4.25V 부근에서 방전이 시작되는 것을 알 수 있었다. 이것은 순수한 LiMn_2O_4 정극 활물질이 금속 양이온이 치환된 정극 활물질에 비하여 cell 저항이 크기 때문으로 판단된다. 방전 곡선에서, $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ cell은 4.05V 와 3.9V 에서 두 개의 평탄 영역이 보여지지만, 금속 양이온이 치환된 $\text{Li}/\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ cell은 각각 4.15 , 4.00 , 3.95V 부근 (Mg 가 치환된 정극 활물질)과 4.10 , 3.95 , 3.85V

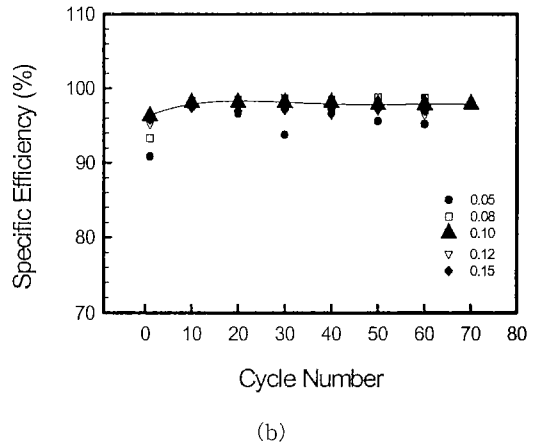
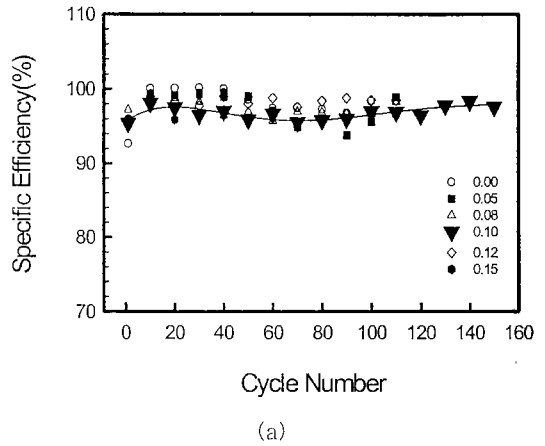


그림 6. $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Mg}$)의 충방전 효율.
 (a) $\text{LiMn}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$ (b) $\text{LiMn}_{2-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$
 Fig. 6. Specific efficiency of $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Mg}$).
 (a) $\text{LiMn}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$ (b) $\text{LiMn}_{2-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$

부근 (Zn 이 치환된 정극 활물질)에서 3개의 평탄 영역이 나타났다. 이것은 금속 양이온들이 Mn 의 $16d$ 자리를 차지함에 따라 나타나는 것으로 보이지만, 정확한 원인은 아직 밝혀지지 않고 있으며, 싸이클이 진행되어도 이러한 현상이 반복적으로 나타났다.

그림 6 (a), (b)는 $\text{Li}/\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ cell의 충방전 효율을 나타내고 있다. 그림 6에서 보면, 제조된 정극 활물질 모두 첫 번째 싸이클에서 90%이상의 높은 충방전 효율을 보였고, 10번째 싸이클 이후에는 충방전 효율이 95%이상으로 안정화되었다. LiMn_2O_4 의 첫 번째 싸이클 충방전 효율은 90%를 보였지만, Mn 양이온 자리에 금속 양이온이 치환된 물질들은

첫 번째 사이클부터 94%이상의 높은 충방전 효율을 나타내므로써 금속 양이온이 치환됨에 따라 충방전 효율이 증가하는 것을 알 수 있었다. 이러한 원인은 Mn^{3+} 양이온 자리의 일부를 금속 양이온이 차지하므로써 구조적으로 안정화되기 때문으로 판단된다.

3.2 Li/LiMn_{2-y}M_yO₄ Cell의 순환전위전류 특성

그림 7는 1M LiClO₄/PC의 전해질 용액에서 Li/LiMn₂O₄ cell에 대한 순환전위전류 특성을 측정된 결과이다. 약 4.1V와 4.25V 부근에서 산화 피크가 나타나고, 이에 대응되는 환원 피크가 3.9V와 4.05V 부근에서 나타났다. 산화 피크가 나타나는 영역은 Li⁺ 이온이 동작전극 (working electrode, 여기에서는 LiMn₂O₄ 전극)에서 대향전극 (counter electrode, 여기에서는 Li 전극)쪽으로 deintercalation하는 과정이고, 환원 피크는 Li⁺ 이온이 대향전극에서 동작전극

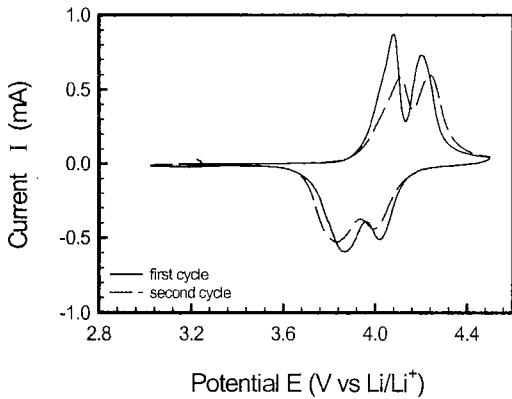
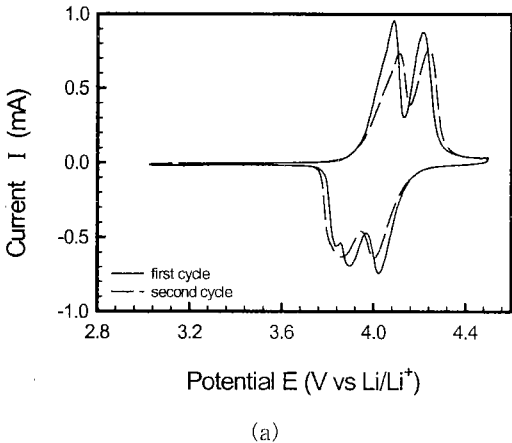
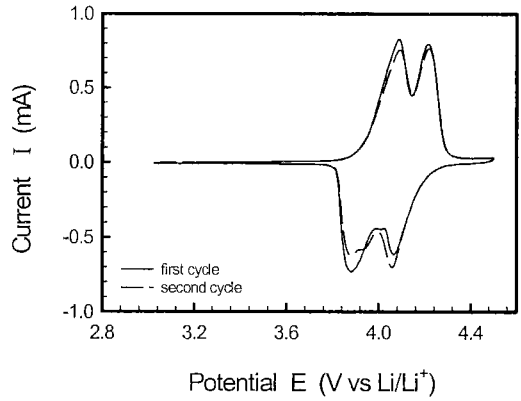


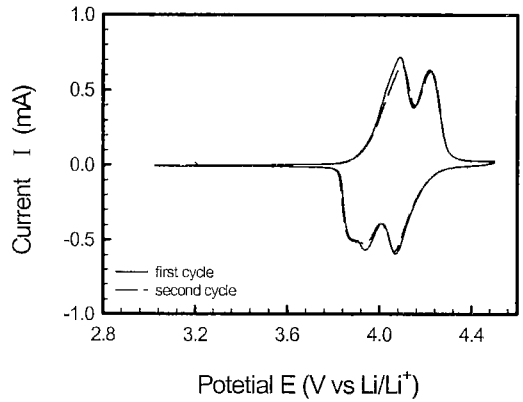
그림 7. LiMn₂O₄의 순환전위전류 특성.
Fig. 7. Cyclic voltammogram of LiMn₂O₄.



(a)



(b)



(c)

그림 8. LiMn_{2-y}Mg_yO₄의 순환전위전류 특성.

- (a) LiMn_{1.95}Mg_{0.05}O₄ (b) LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O₄
- (c) LiMn_{1.85}Mg_{0.15}O₄

Fig. 8. Cyclic voltammograms of LiMn_{2-y}Mg_yO₄.

- (a) LiMn_{1.95}Mg_{0.05}O₄ (b) LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O₄
- (c) LiMn_{1.85}Mg_{0.15}O₄

쪽으로 intercalation하는 반응 과정이다. 4.1V부근의 산화 피크는 Li⁺ 이온이 deintercalation하면서 결정 격자가 변화하는 과정이고, 4.3V 부근의 산화 피크는 2개의 cubic 구조가 공존하는 과정이다[6,7]. 환원 피크는 각각의 산화 피크에 대응되는 반응 과정이다. 이러한 산화·환원 피크는 충방전 곡선에서는 평탄 영역으로 나타나게 된다. 즉, 이 전위 영역에서 Li⁺이온의 intercalation/deintercalation이 가장 활발하게 일어나는 부분이다. 이 순환전위전류 그림을 통해서 볼 때 측정된 전위 범위에서는 각각 2개의 산화, 환원 피크가 나타나므로써 가역적임을 알 수

있었다. 그런데, 첫 번째 사이클에서는 4.1V와 4.25V 부근에서 산화 피크가 보여지지만, 두 번째 사이클에서는 두 피크 모두 0.5V 정도 고전위쪽으로 산화 피크가 약간 이동하는 것을 알 수 있었다. 산화 피크에 대응되는 환원 피크는 첫 번째 사이클에서 4.50V와 3.9V 부근에서 나타나고 있는데, 이 환원 피크도 산화 피크와 같이 0.5V 정도 이동하며, 산화 피크와는 반대로 저전위쪽으로 이동하는 것을 알 수 있었다. 사이클이 진행됨에 따라 산화 환원 피크의 크기도 감소하는 것을 알 수 있었고, 이러한 현상은 사이클이 진행함에 따라 cell의 내부저항이 증가하고 분극 현상이 커지기 때문으로 판단된다. 충방전이 진행되는 동안, Mn 양이온과 전해액과의 반응에 의하여 Mn 양이온의 용해도가 커짐에 따라 내부저항이 증가하고 분극 현상이 커지는 것으로 판단된다.

그림 8 (a), (b) 및 (c)는 $\text{LiMn}_{2-y}\text{Mg}_y\text{O}_4/\text{Li}$ cell의 순환전위전류 곡선을 나타내고 있다. 그림 8 (a)는 $\text{LiMn}_{1.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$ 정극 활물질에 대한 순환전위전류 곡선이다. 그림 7에서와 같이 각각 두 개의 산화 환원 피크가 나타나고 있으며, 그림 8 (a)에서 보여지는 산화 환원 피크도 그림 7에서 보여지는 바와 같이 두 번째 사이클의 산화 환원 피크가 첫 번째 사이클에 비하여 0.5V 정도 고전위쪽 (산화 반응시)과 저전위쪽 (환원 반응시)으로 이동하는 것을 알 수 있었다. 그러나, 순수한 LiMn_2O_4 정극 활물질에 비하여 산화 환원 피크의 크기 변화는 더 작은 것을 알 수 있었다. 그림 8 (b)는 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ 정극 활물질에 대한 순환전위전류 곡선이다. 앞의 그림 7과 그림 8 (a)에서 보는 것과 같이 각각 두 개의 산화 환원 피크가 나타나지만, LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_{1.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$ 정극 활물질과는 달리 사이클이 진행되어도 산화 환원 피크의 크기가 거의 변화하지 않고, 피크의 이동도 거의 보이지 않아 안정된 반응 특성을 보이고 있다. 그림 8 (c)는 $\text{LiMn}_{1.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_4$ 정극 활물질에 대한 순환전위전류 곡선으로, 이 순환전위전류 특성은 충방전 용량과 밀접한 관계가 있어 다른 정극 활물질에 비하여 충방전 용량이 낮을 것으로 판단된다. 그림 (a), (b), (c) 정극 활물질들은 첫 번째 사이클에서, 결정 격자의 변화에 의하여 나타나는 4.0V 부근의 산화 피크와 3.9V 부근의 환원 피크가 두 개의 cubic 구조의 공존에 의해 나타나는 4.15V 부근의 산화 피크와 4.0V 부근의 환원 피크보다 피크의 크기가 컸지만, 두 번째 사이클에서는 4.15V나 4.0V의 피크보다 작거나 비슷하게 나타났다. 이것은 사이클이 진행함에 따라 전극 열화와 Jahn-Teller distortion에 의한 결정 격자의 변형에 의하여 전기

화학적 반응이 감소하기 때문으로 판단된다. 또한, 그림 (a), (b), (c)에서 보여지는 정극 활물질들은 첫 번째 사이클에서 3.85V 부근의 환원 피크에 미세하게 shoulder와 같은 모양의 작은 피크가 나타나고 있는 것을 알 수 있었다. 이것은 Mn 양이온 자리에 Mg 양이온이 치환됨에 따라 생겨난 것으로 판단되며, 그 원인은 아직 밝혀지지 않았다. 금속 양이온이 치환된 정극 활물질 모두 환원시 3개의 환원 피크가 나타나는 것을 알 수 있었다. 이것은 충방전 시험에서 방전시에 3개의 평탄 영역이 나타나는 것과 일치한다. 이 정극 활물질들의 산화 반응은 약 3.83V 부근에서부터 시작되고 있는데, 이것은 전기화학적 반응에 따라 전자가 전리(이온화)되기 시작하는 것을 의미한다. Zn을 치환한 정극 활물질들에서도 Mg를 치환한 정극 활물질들과 비슷한 반응 특성을 나타냈으며, Zn을 치환한 정극 활물질들에서도 환원 반응 동안 미세한 shoulder와 같은 모양의 작은 피크가 보여졌다.

4. 결론

본 연구에서 제조한 $\text{LiMn}_{2-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$ 정극 활물질에 대한 충방전 특성 및 순환전위전류 특성을 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. LiMn_2O_4 정극 활물질에 Mg와 Zn의 치환량이 각각 0.1몰일 때 가장 안정한 사이클 특성과 양호한 충방전 특성을 나타냈다.
2. 정극 활물질에 Mg와 Zn의 치환량이 각각 0.1몰일 때 충방전 용량은 70번째 사이클에서 105mAh/g과 80mAh/g 정도로, Zn보다 Mg를 치환한 경우 충방전 용량이 높았다. 이것은 Mg의 원자 질량이 Mn이나 Zn 양이온에 비하여 가볍기 때문으로 판단되었다.
3. LiMn_2O_4 의 순환전위전류 특성에서 사이클을 진행함에 따라 산화 환원 피크가 각각 0.5V정도 고전위측과 저전위측으로 이동하였다. 이러한 현상은 cell의 내부 저항과 분극 현상이 증가하기 때문으로 판단된다.
4. 금속 양이온이 치환된 정극 활물질에 대한 순환전위전류 특성은 사이클이 진행되어도 산화 환원 피크의 이동이 거의 없으며 안정된 반응 특성을 나타냈다. 또한, 첫 번째 사이클에서 환원 피크에 미세하게 shoulder와 같은 모양의 작은 피크가 나타났다. 이것은 Mn 양이온 자리에 금속 양이온이 치환됨에 따라 생겨난 것으로 판단된다.
5. 위의 연구 결과는 국내외의 LiMn_2O_4 에 대한 연구

결과와 직접적으로 비교하는 것은 무리가 있으나, Zn과 Mg가 0.1몰 치환된 정극 활물질들은 다른 연구자들의 연구 결과에 비하여 충방전 용량이나 사이클 안정성이 크게 향상되었다. 충방전이 진행되는 동안, 충방전 용량은 약 10~20mAh/g 정도 향상되었으며, 70 사이클 이후에도 첫 번째 사이클의 88%정도를 유지하였다.

참고 문헌

- [1] S. T. Myung, H. T. Chung, S. Komaba, N. Kumagai, H. B. Gu, "Capacity Fading of LiMn_2O_4 electrode Synthesized by the emulsion drying methode," J. Power sources, Vol. 90, pp. 103-108, 2000.
- [2] 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.
- [3] 이재안, 김종육, 구할본, "리튬 폴리머전지용 PVDF/PAN계 고분자 전해질의 이온 전도 특성", 전기전자재료학회논문지, Vol. 13, No. 4, pp. 306-311, 2000.
- [4] S. Suzuki, M. Tomita, S. Okada and H. Arai, "Valence Analysis of Transition Metal Ions in Spinel $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (M=Ti, Cr, Mn, Co) by Electron Energy Loss Spectroscopy," *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 57, No. 12, pp. 1851-1856, 1996.
- [5] 정인성, 구할본, "용매로써 물을 사용한 Sol-Gel 법에 의해 제조된 LiMn_2O_4 정극 활물질의 전기 화학적 특성", 전기전자재료학회논문지, Vol. 12, No. 3, pp. 229-235, 1999.
- [6] 정인성, 송희웅, 이 진, 박계춘, 박복기, 구할본, "열처리조건에 따른 LiMn_2O_4 정극 활물질의 결정 구조와 전기화학적 특성의 변화", 전기 전자 재료학회논문지, Vol.12, No.4, pp.354-360, 1999.
- [7] T. Ohzuku, M. Kitagawa and T. Hirai, "Electrocheistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cell," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 137, No. 3, pp. 769-775, 1990.