

4V Li/Li_xMn₂O₄ 전지에서 전해질의 종류에 따른 스피넬의 용해와 양극의 용량감소

장동훈, 오승모

서울대학교 공과대학 공업화학과

The Electrolyte Effects on the Spinel Dissolution and Cathodic Capacity Losses in 4 V Li/Li_xMn₂O₄ Cells

Dong H. Jang and Seung M. Oh

Department of Chemical Technology, College of Engineering

Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

Abstract

4V Li/Li_xMn₂O₄ 이차전지에서 전해질을 구성하고 있는 유기용매와 리튬염의 종류를 달리하며 스피넬 망간산화물의 용해정도와 이에 따른 양극의 용량감소를 조사하였다. 스피넬의 용해는 유기용매가 도전재로 첨가한 카본표면에서 산화될 때 부수적으로 생성되는 H⁺에 의해 촉진됨을 알았다. 따라서 여러 유기용매 중에서 산화에 대한 저항이 큰 carbonate계 용매에 비해 ether계 용매는 전기화학적으로 쉽게 산화되어 많은 H⁺ 이온을 생성시키므로 스피넬의 용해가 심하고 양극의 용량감소도 매우 컸다. 스피넬 망간 산화물은 H⁺의 공격에 의하여 초기에는 망간이온만이 용해되나 점차 망간과 산소이온이 동시에 용해되는 현상을 보였다. 유기용매의 산화와 이에 따른 스피넬의 용해 현상은 전해질을 구성하고 있는 음이온의 종류에 따라서도 크게 변하였는데 이로부터 유기용매의 산화는 음이온이 산화되어 생성된 중간체에 의해서도 촉진됨을 알수 있었다.

1. 서론

스피넬 구조를 갖는 Li_xMn₂O₄는 Li_xCoO₂나 Li_xNiO₂에 비하여 가격이 저렴하고 합성이 용이하며 인체에 독성이 적다는 장점을 지니고 있어 리튬이온전

지, 리튬폴리머전지 등의 양극활물질로 많은 연구의 대상이 되어왔다 [1-13]. 스피넬형 망간산화물을 4V 영역에서 사용하면 3V 영역에서 보다는 좋은 충방전 가역성 (cyclability)을 보이거나 거듭되는 충방전에 따라 적지만 지속적인 용량감소를 피할 수 없다 [11-13]. 이러한 용량감소의 원인으로 여러 가지들을 들 수 있으나 망간산화물의 용해에 따라 양극활물질의 충전량이 감소하는 현상도 용량감소의 중요한 원인이 됨을 보고한 바 있다 [7]. 망간산화물의 용해는 충전된 상태 ($>4.0 \text{ V vs. Li/Li}^+$) 에서 가장 심하며, 이는 도전재로 첨가한 카본표면에서 전해질이 산화되기 때문이라는 결과가 발표된 바 있다 [14]. 그러나 전해질의 산화와 스피넬의 용해와의 직접적인 관련성을 구체적으로 제시되지 못 하였으므로 본 보고에서는 전해질의 산화가 어떻게 스피넬 용해에 관여하는가와 스피넬이 어떤 경로를 거쳐 용해되는가에 대한 구체적인 실험결과를 제시하고자 한다. 이를 위하여 전해질을 구성하고 있는 유기용매와 리튬염의 종류를 변화시켜 가며 유기용매의 산화정도, 스피넬의 용해정도를 측정하였고 이로부터 유기용매의 산화 mechanism, 스피넬 용해에 관여하는 중간체의 종류, 망간산화물의 용해과정을 확인하였다.

유기용매로는 PC/THF, PC/DME, PC/DEC와 EC/DEC로 크게 ether계열과 carbonate계열로 나누어 조사하였으며, 리튬염은 fluoride가 포함된 LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 와 LiClO_4 , LiCF_3SO_3 에 대해 살펴보았다.

2. 실험

Lithium manganese oxide는 amorphous citrate method로 합성하였다 [4]. LiNO_3 (Aldrich, 99.99+%), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98%)의 수용액에 citric acid (Aldich, 99.5+%) 수용액을 첨가한 후, 물을 제거하여 sol을 만든 후 진공오븐 ($70\text{-}75^\circ\text{C}$)에서 물을 완전히 제거하여 amorphous citrate precursor를 제조하였다. 이 전구체를 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 가열하여 600°C 에서 하소하였다. 복합양극은 활물질과 ketjenblack EC, teflon 결합제를 무게비로 72:20:8 로 섞은 후 isopropyl alcohol을 분산매로 하여 slurry를 만들어 Exmet 위에 pressing한 후 120°C 에서 3시간 동안 건조하여 만들었고, carbon 전극은 ketjenblack EC와 Teflon binder를 무게비로 86 : 14로 섞어서 만들었다. 보통 활물질의 양은 $13\text{mg}/\text{cm}^2$ 이었다. Total Mn content와 평균 망간산화수는 potentiometric titration 법으로 역적정하여 사용하였다 [15,16].

Li metal (Cyprus Co.)을 기준전극과 반대전극으로 사용하는 beaker형태의

3극 cell을 이용하여 전지 성능을 조사하였다. PC, EC, DEC, DME는 Ferro Co.사의 electrolyte grade를 THF는 Mitsubishi Co.의 battery grade를 사용하였으며, LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 는 Tomiyama Co.의 battery grade를 LiPF_6 는 Hashimoto 사 제품을 각각 사용하였으며, LiCF_3SO_3 (97%)는 Aldrich 사 제품을 120°C 에서 진공건조시킨 후 사용하였다. 충방전 실험은 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 정전류로 $4.3\text{V} - 3.6\text{V}$ 범위를 cycling 하였다. 전해질에 녹아 있는 Mn^{2+} 이온을 분석하기 위해 differential pulse polarography를 사용하였다 [7].

충방전 실험에는 자체 제작한 정전류장치 ($0.02\text{mA}-2\text{mA}$)를 사용하였고, 전기화학실험은 EG&G PARC Model 362 scanning potentiostat/galvanostat을 이용하였다. 모든 실험은 VAC (Vacuum Atmosphere Co.) HE-493 glove box에서 수행하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 용매의 영향

스피넬의 용해는 4.0 V vs. Li/Li^+ 이상에서 도전재로 사용되는 카본표면에서 유기용매가 산화되고 이때 생성된 중간체에 의해 촉진됨을 보고한 바 있다 [7,14]. 그림 1에는 exmet위에 ketjenblack EC : Teflon binder = 86 : 14의 비율로 혼합하여 제작한 카본전극에서 유기용매의 종류에 따른 산화전류의 크기를 보여주고 있다. 이때 리튬염은 LiClO_4 로 고정하였고 용매는 크게 ether 계열과 carbonate계열로 구분하였다. 그림에서 보듯이 4 V 이상에서의 산화전류는 ether 계열의 용매가 carbonate 계열의 용매보다 월등히 크게 나타났고, ether계열에서는 THF가 DME보다 크게 나타났다. 이들 용매를 전해질로 사용할 때 전지의 충방전 과정에서 용해되는 망간이온의 농도를 측정하여 그림 2에 나타내었는데 그림에서 보듯이 카본전극에서의 쉽게 산화되는 ether계 용매를 전해질로 사용하였을 때 망간의 용해량이 크게 증가하고 있다. 그림 3에는 각기 다른 용매를 전해액으로 사용하였을 때 충방전에 따른 양극의 용량변화 추이를 보여주고 있는데 망간의 용해가 심한 ether계 용매에서는 양극의 용량감소가 매우 심하였다. 이로부터 망간의 용해는 유기용매의 산화반응과 직접적인 관련이 있으며 망간의 용해 결과 양극활물질의 감소로 용량감소를 초래한다는 사실을 재확인할 수 있었다.

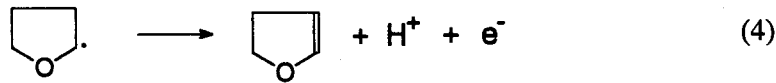
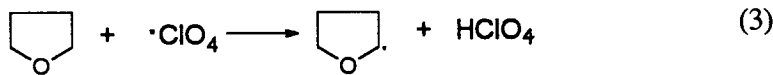
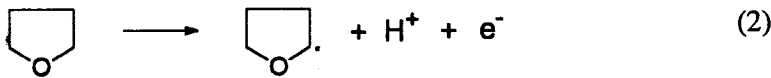
3.2 전해질의 산화 반응

스피넬의 용해에 관여하는 중간체를 확인하기 위하여 유기용매의 산화로부 터 생성되는 화합물의 종류를 유추하여 보았다. 전해액이 LiClO₄/THF로 구성 되었다고 할 때 카본표면에서 가능한 산화반응은 다음과 같다 [17-21].

1) 리튬염의 산화



2) 용매의 산화



즉, 전해질의 산화반응은 크게 두가지의 경우로 나누어 생각할 수 있다. 용매가 직접 radical(2)로 산화되거나 [18], 음이온이 먼저 산화되고 이때 생성된 radical이 용매의 산화를 촉진하는 경우(3)이다 [20,21]. 위에 대한 보고가 서로 같은 전해질 system에 대한 결과가 아니기 때문에 둘 중 어느 것이 우세한지 알 수 없으나 두가지 보고의 공통점을 살펴보면 전해질의 산화반응은 용매분자의 α 위치가 공격을 받아 산화반응이 일어난다는 것과 이 산화반응의 부산물이 H⁺이라는 것이다. 본 실험의 결과에서도 ether계열의 용매가 carbonate계열의 용매보다 산화가 쉽게 일어났는데 이는 ether의 α 위치의 반응성이 크다는 것과 같은 맥락으로 설명할 수 있다. 또한 전해질 산화반응의 부산물로 생성되는 H⁺는 EGA (electrogenerated acids)라 불리며, 이는 1970년대 후반부터 H⁺ 촉매가 필요한 nonaqueous system에서의 유기합성 분야에서 널리 이용되어 왔다 [20]. 이로부터 전해질의 산화반응에 의해 전해질 내의 H⁺농도가 증가되며 H⁺이 스피넬 망간산화물의 용해반응에 직접 참여하고 있다고 생각할 수 있으며 이는 많은 망간산화물이 산성 용액에서 Mn²⁺의 형태로 용해된다는 보고와 일치한다 [10]. 위의 사실을 확인하기 위하여 카본전극

에 일정전압 (4.2V vs. Li/Li⁺)을 인가하여 전해질을 산화시키면서 전해질내 H⁺ 농도변화를 glass 전극으로 관찰하여 그림 4에 나타내었다. 그림에서 보면 전해질이 산화됨에 따라 glass 전극의 전압이 급격히 증가하며 (이는 H⁺ 농도가 증가함을 의미함) 또한 전해질의 산화반응이 용이한 THF의 경우가 DME의 경우보다 glass전극의 전압 증가폭이 더 컸다.

3.3 활물질의 용해 mechanism

스피넬의 용해과정을 조사하기 위하여 카본과 binder만으로 구성된 전극사이에 스피넬 망간산화물 powder를 위치시킨 후 카본전극에 정전압 (4.2V vs. Li/Li⁺)을 인가하여 전해질을 산화시켜 망간산화물의 용해를 유발시켰다. 시간에 다른 망간산화물 전극의 OCV를 측정하고 또한 powder를 분석하여 total Mn content와 평균 망간산화수를 측정하여 그림 5에 나타내었다. 그림에서 보면 초기에는 망간산화물의 OCV는 증가하고 total Mn content는 감소하고 평균망간산화수는 증가하였는데 이는 망간산화물의 oxide framework은 그대로 존재한 상태에서 망간만이 용해됨을 의미한다. 그러나 용해가 계속 진행되면 위와는 반대의 경향을 보였다. 즉 스피넬 망간산화물의 구조에서 망간이 부족한 정도가 지나치면 oxide framework도 같이 전해질에 용해되게 되어 구조적 안정을 도모하게 된다. 이상의 결과를 종합해 보면 망간산화물의 용해 초기에는 망간이온만이 용해되나 망간의 용해가 어느정도 진행이 되면 입자 표면의 스피넬 구조자체가 파괴되면서 스피넬 망간산화물 자체가 용해되게 된다고 생각할 수 있다.

3.4 리튬염의 영향

혼합용매를 PC/DME로 고정시킨 후 리튬염을 달리하면서 전해질의 산화정도와 망간용해량의 변화를 조사하였다. 그림 6에는 카본전극에 일정전압 (4.2V vs. Li/Li⁺)을 인가하고 시간이 경과함에 따라 H⁺ 농도변화를 glass 전극으로 읽어 도시하였다. 그림에서 보면 먼저 리튬염의 종류에 따라 초기전압이 서로 다른데 이는 용매의 산화가 시작되기 전에 전해액내 H⁺ 농도가 서로 다른을 의미한다. 특히 LiPF₆를 사용하였을 때 전해질의 초기 H⁺ 농도가 크게 나타나는 것은 LiPF₆가 impurity로 존재하는 H₂O에 의해 다음 반응을 거쳐 쉽게 분해되기 때문으로 생각할 수 있다 [10].

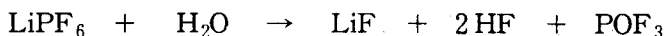


그림6에서 보면 glass 전극 전압이 LiCF_3SO_3 , LiClO_4 를 리튬염으로 사용했을 때는 400-500mV 정도의 변화가 있었으며, LiPF_6 , LiBF_4 는 50mV 정도 그리고 LiAsF_6 는 200mV 정도의 변화가 있었다. Glass 전극의 전압변화폭은 앞에서 언급한 것처럼 H^+ 농도변화와 관련이 있으므로 유기용매의 산화정도를 나타내는 척도가 될 수 있다. 즉 유기용매의 산화는 리튬염의 종류에 의해서도 크게 좌우되며 유기용매의 산화가 큰 순서로 나열하면 다음과 같다.



이 전해질 system에서의 활물질 용해 정도에 대해 조사하기 위해 composite 전극에 일정전압을 인가한 후 시간에 따른 망간 용해량을 분석하였다. 이때 망간의 용해량은



순서로 감소하였다. 여기서 망간의 용해는 전해액내의 H^+ 이온의 농도에 비례할 것이며 H^+ 는 두가지 경로 즉, 유기용매의 산화와 불순물로 존재하는 수분에 의한 음이온의 분해에 의해 생성될 수 있다. LiPF_6 를 염으로 사용하였을 때 유기용매의 산화반응은 심하지 않으면서도 망간의 용해는 비교적 큰 이유는 바로 수분에 의한 영향으로 생각할 수 있다.

참고문헌

1. G. Pistoia and G. Wang, *Solid State Ionics*, **66**, 135 (1993).
2. L. Chen, X. Huang, E. Kelder, and J. Schoonman, *ibid.*, **76**, 91 (1995).
3. H. Huang and P.G. Bruce, *J. Power Sources*, **54**, 52 (1995).
4. J.M. Tarascon, E. Wang, F.K. Shokoohi, W.R. Mckinnon, and S. Colson, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2859 (1991).
5. J.M. Tarascon, W.R. Mckinnon, F. Coowar, T.N. Bowmer, G. Amatucci, and D. Guyomard, *ibid.*, **141**, 1421 (1994).
6. M.M. Thackeray, A. de Kock, M.H. Rossouw, D. Liles, R. Bittihn, and D. Hoge, *ibid.*, **139**, 363 (1992).
7. D. H. Jang, Y. J. Shin, and S. M. Oh, *ibid.*, **143**, 2204 (1996).
8. A. de Kock, M.H. Rossouw, L.A. de Picciotto, M.M. Thackeray, W.I.F. Daivid, and R.M. Ibberson, *Mat. Res. Bull.*, **25**, 657 (1990).
9. M.M. Thackeray, R.J. Gummow, A. de Kock, A.P. de la Harpe, D.C. Liles, and M.H. Rossouw, in *11th Seminar on Primary and Secondary Battery*

- Technology and Application*, Deerfield Beach, Florida, Feb. 1994.
10. H. Mao, J. N. Reamers, Q. Jhong, and U. von Sacken, in Proceedings of the Symposium on Rechargeable Lithium and Lithium Ion Batteries, S. Megahed, B. M. Barnett, and L. Xie, Editors, **PV 94-28**, pp. 245-250, The Electrochemical Society Proceeding Series, Pennington, NJ (1995).
 11. J. M. Tarascon and D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2864 (1991).
 12. D. Guyomard and J. M. Tarascon, *ibid.*, **139**, 937 (1992).
 13. R.J. Gummow, A. de Kock, and M.M. Thackeray, *Solid State Ionics*, **69**, 59 (1994).
 14. D. H. Jang and S. M. Oh, *Electrochim. Acta*, submitted.
 15. G. H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham, and R.C. Denney, *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, 5th ed., p. 584, Longman Scientific & Technical, NY (1989).
 16. A. Wattiaux, J.C. Grenier, M. Pouchard, P. Hagemuller, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1714 (1987).
 17. K. Kanamura, S. Toriyama, S. Shiraishi, and Z. Takehara, *ibid.*, **143**, 2548 (1996).
 18. A. N. Dey and E. J. Rudd, *ibid.*, **121**, 1294 (1974).
 19. F. Ossola, G. Pistoia, R. Seeber, and P. Ugo, *Electrochim. Acta*, **33**, 47 (1988).
 20. K. Uneyama, *Topics in Current Chemistry*, **142**, 167 (1987).
 21. G. Tourillon, P-C. Lacaze, and J-E. Dubois, *J. Electroanal. Chem.*, **100**, 247 (1979).

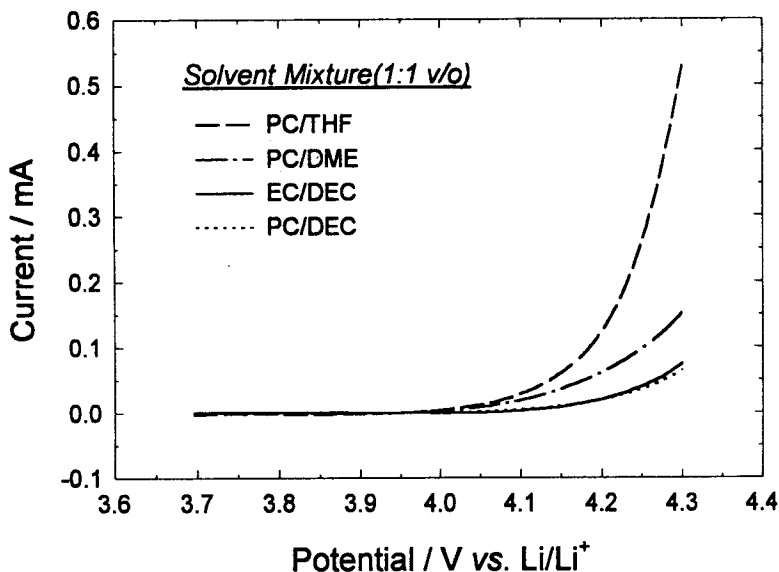


Fig. 1. Linear sweep voltammograms recorded with carbon electrode in different solvent mixtures (with 1M LiClO₄). The composite carbon electrode ; Ketjenblack EC : Teflon binder = 86 : 14 in wt ratio. Scan rate : 1mVsec⁻¹.

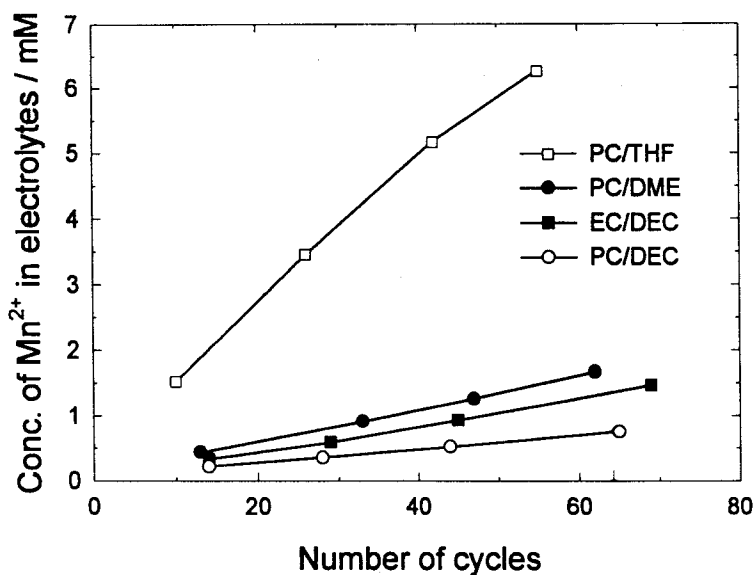


Fig. 2. Concentration of Mn²⁺ ions in the electrolytes with repeated cycling. The cathodes were composed of spinel oxide, Ketjenblack EC and Teflon binder(72:20:8 in wt ratio). The different solvent mixture with 1M LiClO₄ was used as the electrolyte.

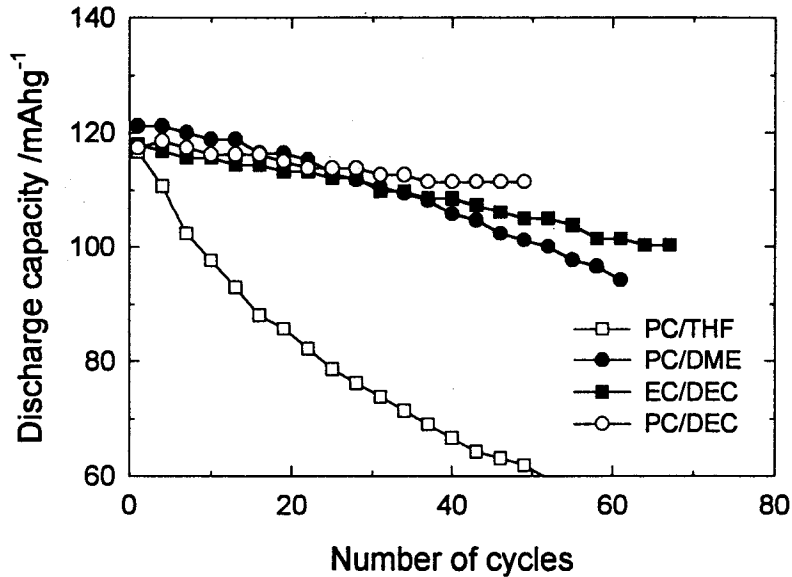


Fig. 3. Discharge capacity of $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ cells according to cycle number. Cycling was carried out galvanostatically at a current density of 1mAcm^{-2} between 4.3V and 3.6V.

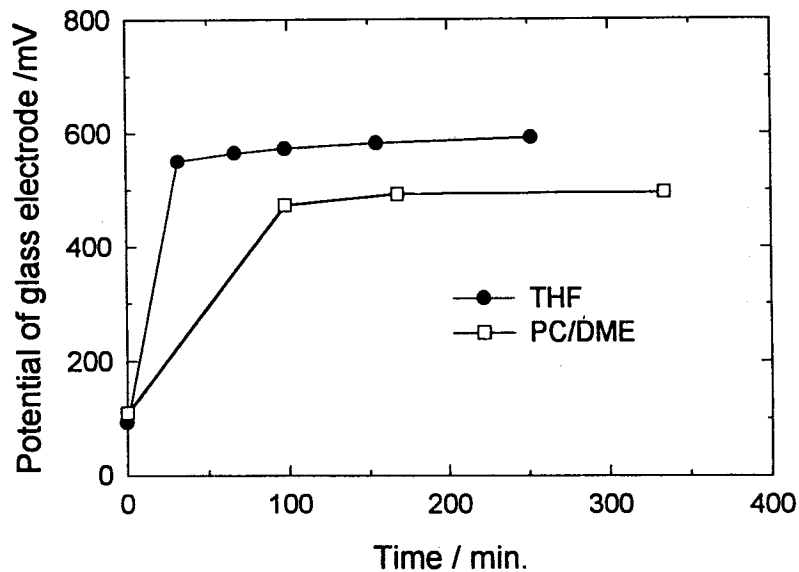


Fig. 4. The potential of glass electrode recorded in different electrolytes. The carbon electrode (Ketjenblack EC : Teflon binder = 86 : 14 in wt ratio) was held at 4.2V vs. Li/Li^+ .

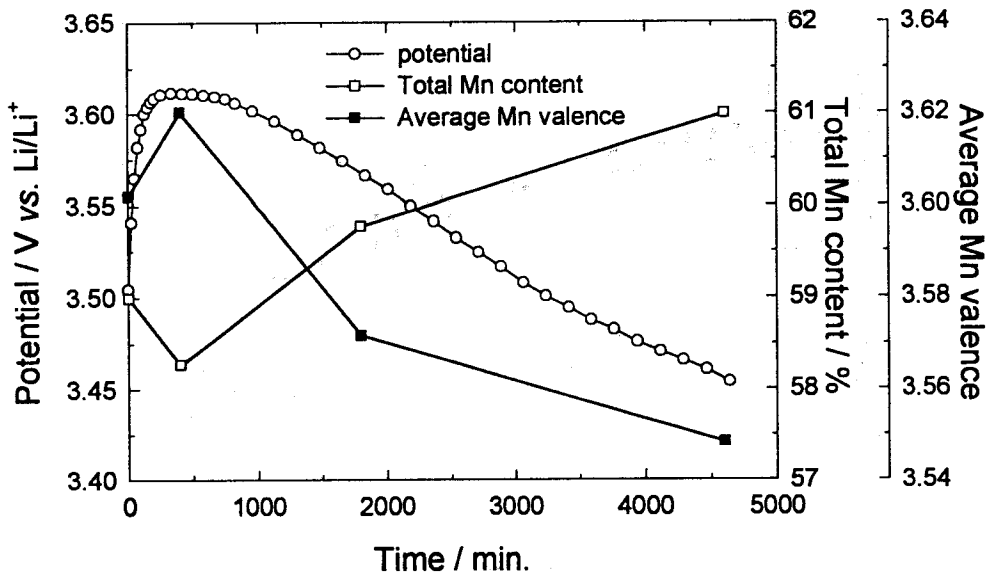


Fig. 5. The potential of composite cathode(spinel : ketjenblack EC : PTFE = 72 : 20 : 8 in wt ratio) against the elapsed time. The carbon electrode (ketjenblack EC : PTFE = 86 : 14 in wt ratio) was held at 4.2V, while the composite electrode under open circuit condition. two electrode were placed as close as possible.

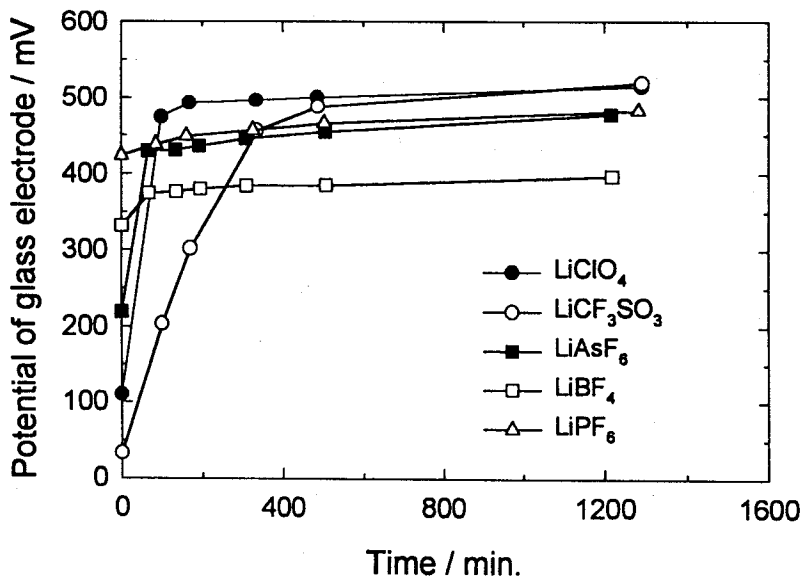


Fig. 6. The potential of glass electrode in PC/DME electrolyte containing different Li salt. The carbon electrode (Ketjenblack EC : Teflon binder = 86 : 14 in wt ratio) was held at 4.2V vs. Li/Li⁺.