

## Li 치환된 $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{2-y}]\text{O}_4$ 정극 활물질의 결정 구조와 충방전 용량과의 관계

### The relation of the crystal phase and the charge/discharge capacity of $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{2-y}]\text{O}_4$ cathode materials substituted Li

정인성\*, 구활본\*, 박복기\*\*, 손명모\*\*\*, 이현수\*\*\*

(In-Seong Jeong\*, Hal-Bon Gu\*, Bok-Gi Park\*\*, Myeng-Mo Son\*\*\*, Heon-Su Lee\*\*\*)

#### Abstract

The relation of crystal phase and charge/discharge capacity of  $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{2-y}]\text{O}_4$  were studied for different degrees of Li substitution(y). All cathode material showed spinel phase based on cubic phase in X-ray diffraction. Other peaks didn't show in spite of the increase of y value in  $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{2-y}]\text{O}_4$ . Ununiform of  $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{2-y}]\text{O}_4$  which calcinated by (111) face and (222) face was more stable than that of pure  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . In addition, At TG analysis, calcined  $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}]\text{O}_4$  exhibited much mass loss at 800°C. The cycle performance of the  $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{2-y}]\text{O}_4$  was improved by the substitution of  $\text{Li}^{1+}$  for  $\text{Mn}^{3+}$  in the octahedral sites. Specially,  $\text{Li}[\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}]\text{O}_4$  and  $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}]\text{O}_4$  cathode materials showed the charge and discharge capacity of about 125mAh/g at first cycle, and about 95mAh/g after 70th cycle. It is excellent than that of pure  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , which 125mAh/g at first cycle, 65mAh/g at 70th.

**Key word(중요 용어)** :  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , charge/discharge capacity, spinel phase, TG analysis

#### 1. 서 론

1990년에 충방전이 가능한 리튬 이온 전지가 Sony에 의해 개발된 이후, 높은 에너지 밀도를 갖고 환경 친화적이며, 안정된 리튬 이온 전지를 개발하기 위한 많은 연구들이 진행되고 있다. 지난 1990년대에는 휴대용 기기의 사용이 늘어남에 따라 리튬 이온 전지는 가장 중요하고 없어서는 안될 주요 부품이 되었으며, 장래의 전기 자동차 개발 성공의 열쇠로 인식되고 있다. 이러한 리튬 이온 전지용 정극으로는 평균 전압이 높고, 사이클 특성이 우수한  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  등이 많이 사용되고 있다. 이들 정극 중에,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ [1]는 다른 정극에 비하여 자원이 풍부하여 가격이 싸고, 인체에 영향을 미치는 독성이 거의 없다는 장점을 가지고 있다. 그러나, 충방전 사이클 동안  $\text{Mn}^{3+}$  양이온이 전해질과

반응함에 따라 Mn 양이온이 녹고, Jahn-Teller distortion에 의해 구조적 결함이 발생하여 용량이 급격히 감소하는 단점을 나타내고 있어 정극 활물질 제조 과정의 변화[2]나 Mn 일부를 다른 양이온으로 치환[3,4]하여  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 단점을 보완하고자 하는 연구들이 진행되고 있다.

본 연구에서는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 Mn 일부를 Li 양이온으로 치환한  $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{2-y}]\text{O}_4$  정극 활물질을 제조하여 Li 치환량에 따른 결정 구조 성장 정도 및 결정 구조의 불균일도의 변화를 알아 보고, Li의 치환량과 결정 구조의 변화가 충방전 용량에 미치는 영향을 알아 보았다.

#### 2. 시료제조 및 실험방법

##### 2-1. $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{2-y}]\text{O}_4$ 의 제조

본 연구에서 사용한 정극 활물질  $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{2-y}]\text{O}_4$ 는  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (98+%, Aldrich),  $\text{MnO}_2$ (90+%, Aldrich)를 각각의 몰비에 따라 에탄올 중에서 5시간 혼합하고, 100°C로 1시간 진공 건조한 후 800°C에서 36시간 열처리하였다. 열처리된 각각의  $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{2-y}]\text{O}_4$  시료를 Quartz 유발에서 미세하게 분쇄하여, 분체 325mesh에 통과시켰다. 이 때 분말의 입자경은 44  $\mu\text{m}$ 이었다.

\* : 전남대학교 전기공학과

(광주광역시 북구 용봉동 300)

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

\*\* : 호원대학교 전기공학과

\*\*\* : 대구공업대학 세라믹공업과

## 2-2. 전극의 제조

전극 제조는 80wt%의 정극 활물질, 도전재인 sp-270 15wt%와 N-methylpyrrolidone (NMP)용매에 녹인 5wt%의 polyvinylidene fluoride(PVDF) 결합제를 균일하게 혼합한 다음, 가로 세로 각각 2cm의 Al foil에 도포하고, 10시간 동안 100°C로 진공 건조하여 제조하였다. 대항 전극은 Li 금속을 사용하였으며, 대항 전극의 면적은 2.5cm x 2.5cm로 하여 전지 성능이 정극에 의해 결정되도록 하였다. 전해액으로는 propylene carbonate(PC) 용매에 1M LiClO<sub>4</sub> 전해질을 용해시킨 전해액을 사용하였다.

## 2-3. 정극 활물질의 결정구조 및 열 안정성 분석

정극 제조에 사용된 각각의 Li[Li<sub>y</sub>Mn<sub>2-y</sub>]O<sub>4</sub> 정극 활물질을 Rigaku사의 Dmax/1200 X-선 회절 분석기를 사용하여 결정 구조를 분석하였다. 이 때 측정 조건으로 주사범위(2θ)는 5°~70°였고, 주사 속도는 2°/min이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화시킨 CuKα<sub>1</sub> (1.5405Å)선이였다. Li[Li<sub>0.1</sub>Mn<sub>1.9</sub>]O<sub>4</sub>에 대하여 열처리 후의 열 안정성을 분석하기 위하여 TA instruments사의 TA-2950를 이용하여 열 안정성을 분석하였다. 이 때 측정 조건으로 온도 범위는 25°C ~ 1000°C였고, 온도 상승 속도는 5°C/min이었다.

## 2-4. 충방전 특성 실험

Li[Li<sub>y</sub>Mn<sub>2-y</sub>]O<sub>4</sub> 정극 활물질의 충방전 특성 측정을 위해 아르곤 분위기의 glove box내에서 구성한 Li[Li<sub>y</sub>Mn<sub>2-y</sub>]O<sub>4</sub>/Li cell에 대해 4.3V ~ 3V 범위에서 0.1mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 충방전 특성을 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 정극 활물질의 결정구조 분석

그림 1은 Li 치환량의 변화에 따라 제조된 Li[Li<sub>y</sub>Mn<sub>2-y</sub>]O<sub>4</sub> 정극 활물질의 결정구조를 분석하기 위하여 측정된 X-선 회절 패턴의 결과를 보이고 있다. 제조된 정극 활물질은 cubic 형상을 기초로한 spinel 구조가 형성되었음을 알 수 있었다. 이 결과는 JCPDS card의 표준 X-선 회절 피크 위치와 일치하는 것을 확인하였다. cubic 형상과 spinel 구조 이외의 피크는 나타나지 않아 순수한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 같은 spinel 구조가 잘 형성된 것을 알 수 있었다. 또한 그림 1에서 보면, Li 치환량이 변화함에 따라 X-선 회절 피크의 강도가 변화하는 것을 알 수 있

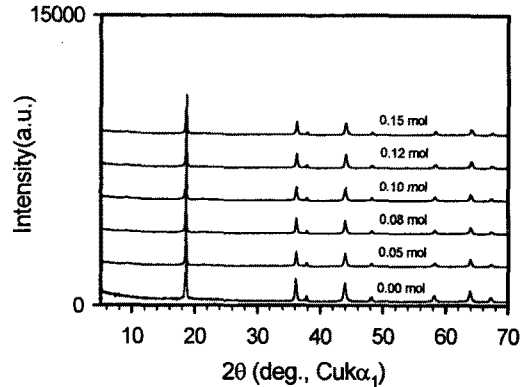


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Li[Li<sub>y</sub>Mn<sub>2-y</sub>]O<sub>4</sub> powder.

으며, 이러한 현상은 Li 양이온 치환량에 따라 결정 구조의 성장 정도가 달라지기 때문이다. 정극 활물질의 충방전 특성은 결정 구조의 성장 정도와 밀접한 관계가 있는 것으로 보고되고 있는데, 본 연구에서 제조된 Li[Li<sub>y</sub>Mn<sub>2-y</sub>]O<sub>4</sub> 정극 활물질들은 Li 양이온의 치환량에 따라 결정 구조의 성장 정도가 달라져 전기화학적 특성도 변화할 것으로 판단된다[5,6].

표 1은 그림 1의 X-선 회절 패턴에서 분석된 Li 치환량에 따른 격자 상수의 변화를 나타내고 있다. 격자 상수는 Li가 치환되지 않은 순수한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에서는 8.2420[Å] 을 보이고, Mg의 치환량이 증가함에 따라 격자 상수는 점점 감소하여 Li[Li<sub>0.15</sub>Mn<sub>1.85</sub>]O<sub>4</sub>에서는 8.2136[Å]을 나타내었다. 이것은 Li의 치환량이 증가함에 따라 결정의 부피가 감소하고, 피크의 위치가 높은 각도(2θ)쪽으로 이

Table 1. Dependence of the lattice parameter *a* for Li[Li<sub>y</sub>Mn<sub>2-y</sub>]O<sub>4</sub>.

Li[Li <sub>y</sub> Mn <sub>2-y</sub> ]O <sub>4</sub>	<i>a</i> (Å)
y=0.00	8.2420
y=0.05	8.2404
y=0.08	8.2336
y=0.10	8.2224
y=0.12	8.2184
y=0.15	8.2136

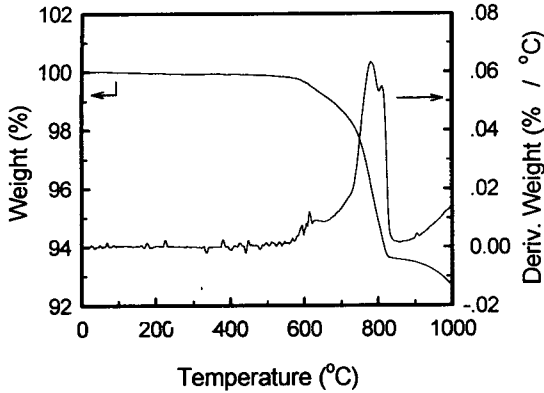


Fig. 2. TGA curves of  $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}]\text{O}_4$  calcined  $800^\circ\text{C}$ .

동하는 것을 의미하는 것으로, 이는 hayashi[4]등이 연구한 결과와 비슷한 결과를 나타내고 있다.

그림 2는  $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}]\text{O}_4$ 에 대하여 열처리 후의 열 안정성 분석을 위하여 Thermogravimetric analysis (TGA) 분석을 행한 결과를 나타내고 있다. 이 그림에서 보면, 상온에서  $800^\circ\text{C}$  부근까지는 질량 감소나 흡열 발열 피크가 전혀 나타나지 않는 것을 알 수 있다. 이는 열처리 과정을 통하여 이미 안정된 spinel 구조가 잘 형성되어 이 온도 영역에서 구조적 변화가 전혀 없음을 나타낸다.  $800^\circ\text{C}$  이상에서 나타나는 큰 폭의 질량 감소는  $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}]\text{O}_4$  모체 표면으로부터 산소와 리튬 이온이  $\text{Li}_2\text{O}$  형태로 증발하면서 spinel 구조에서 tetragonal 구조로 구조적 변화가 일어나면서 발생하는 반응 피크이다. 따라서,  $800^\circ\text{C}$ 로 제조한 정극 활물질들은 열처리 후에

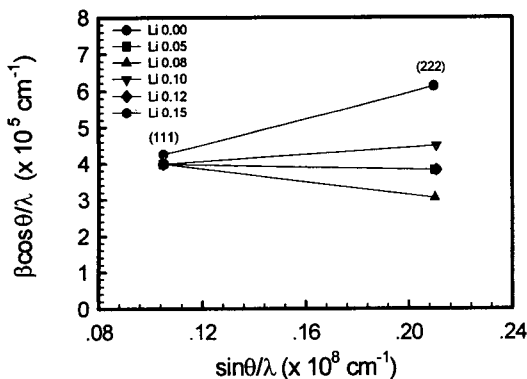
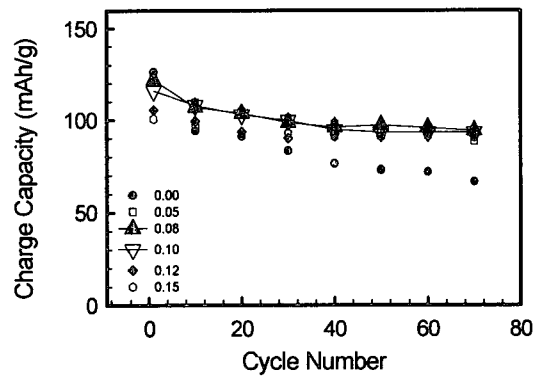
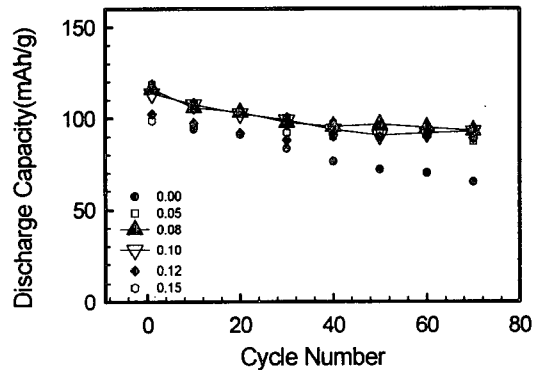


Fig. 3. Ununiform distortion of  $\text{LiLi}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ . 열적으로 안정한 구조를 갖음을 확인할 수 있었다.

그림 3은 Li가 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. Li가 치환된 정극 활물질들은 순수한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극 활물질에 비하여 낮은 기울기를 나타내고 있다. 이것은 Li이 치환된 정극 활물질들이 순수한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극 활물질에 비하여 구조적으로 안정하다는 것을 나타낸다. Li가 치환된 정극 활물질이 구조적으로 안정하여 충방전 특성도 안정할 것으로 판단된다.



(a)



(b)

Fig. 4. Charge/discharge capacity of  $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ . (current density:  $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ , potential range:  $3.0\text{V} \sim 4.3\text{V}$ )

(a) charge capacity (b) discharge capacity

### 3-3. $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{2-y}]\text{O}_4/\text{Li}$ Cell의 충방전 특성

그림 4 (a), (b)는  $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{2-y}]\text{O}_4$  정극 활물질들

의 충방전 특성을 알아보기 위하여 0.1mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 1M LiClO<sub>4</sub>/PC 전해액에서 충방전을 행하였을 때의 충방전 용량을 나타내고 있다. 정극 활물질들은 Li[Li<sub>y</sub>Mn<sub>2-y</sub>]O<sub>4</sub>에서 y값이 증가함에 따라 초기 충방전 용량이 점점 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 다른 연구자의 연구와 비슷한 결과를 나타낸다. Li[Li<sub>0.08</sub>Mn<sub>1.92</sub>]O<sub>4</sub>와 Li[Li<sub>0.1</sub>Mn<sub>1.9</sub>]O<sub>4</sub> 정극 활물질은 첫 번째 사이클의 충방전 용량은 125~128mAh/g으로 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiZn<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.95</sub>O<sub>4</sub>, 정극 활물질에 비하여 낮은 충방전 용량을 나타냈지만, 70 번째 사이클 이후에는 95mAh/g 정도의 충방전 용량을 나타내며, 본 실험에서 제조한 정극 활물질중 가장 우수한 사이클 안정성을 나타내었다. Li[Li<sub>0.12</sub>Mn<sub>1.88</sub>]O<sub>4</sub>와 Li[Li<sub>0.15</sub>Mn<sub>1.85</sub>]O<sub>4</sub> 정극 활물질은 첫 번째 사이클에서 110mAh/g, 50번째 사이클에서 88mAh/g 정도의 낮은 용량값을 나타내었다. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 정극 활물질에서, Mn<sup>3+</sup> 양이온이 충방전 동안에 전해액과 화학적 반응에 의하여 용해되고, 결정 구조의 결함에 의한 Jahn-Teller distortion의 발생이 용량 감소의 주요 원인이다. 이러한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 정극 활물질에 Li를 치환함에 따라 Mn<sup>3+</sup> 양이온의 양이 감소하고, 그림 1과 그림 3에서 알 수 있듯이, 결정 구조가 안정화되기 때문에 충방전 용량이 안정되는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

Li 치환량의 변화에 따른 Li[Li<sub>y</sub>Mn<sub>2-y</sub>]O<sub>4</sub> 정극 활물질의 결정 구조 성장의 변화와 결정 구조 및 불균일도가 충방전 특성에 미치는 영향에 대하여 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. X-선 회절 분석 결과, Li[Li<sub>y</sub>Mn<sub>2-y</sub>]O<sub>4</sub> 정극 활물질은 모두 cubic 구조에 기초한 spinel 구조가 형성되었다.
2. 불균일도 분석에서, Li가 치환된 Li[Li<sub>y</sub>Mn<sub>2-y</sub>]O<sub>4</sub> 정극 활물질은 순수한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 정극 활물질에 비하여 안정된 결정 구조를 나타내는 것을 확인하였다.
3. 충방전 시험에서는 Li[Li<sub>0.08</sub>Mn<sub>1.92</sub>]O<sub>4</sub>와 Li[Li<sub>0.1</sub>Mn<sub>1.9</sub>]O<sub>4</sub>

방전 특성을 나타내었다.

4. 결정 구조 성장이 잘 되고, 결정의 불균일도도 안정한 정극 활물질이 충방전 특성도 안정함을 확인 할 수 있었다.

#### 참고문헌

1. D. Peramunage and K. M. Abraham, "Preparation and Electrochemical Characterization of Overlithiated Spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>," J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 4, pp. 1131-1136, 1998.
2. W. Liu, G. C. Farrington, F. Chaput and B. Dunn, "Synthesis and Electrochemical Studies of Spinel Phase LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Cathode Materials Prepared by the Pechini Process," J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 3, pp. 879-884, 1996.
3. M. Hosoya, H. Ikuta and M. Wakihara, "Single Phase Region of Cation Substituted Spinel LiM<sub>y</sub>Mn<sub>2-y</sub>O<sub>4-δ</sub> (M=Cr, Co and Ni) and Cathode Property for Lithium Secondary Battery," solid state Ionics, Vol. 111, pp. 153-159, 1998.
4. N. Hayashi, H. Ikuta and M. Wakihara, "Cathode of LiMg<sub>y</sub>Mn<sub>2-y</sub>O<sub>4</sub> and LiMg<sub>y</sub>Mn<sub>2-y</sub>O<sub>4-δ</sub> spinel Phases for Lithium Secondary Batteries," J. Electrochem. Soc., Vol. 146, No. 4, pp. 1351-1354, 1999.
5. 정인성, 구할본, "용매로써 물을 사용한 Sol-Gel 법에 의해 제조된 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 정극 활물질의 전기 화학적 특성", 전기전자재료학회 논문지, Vol. 12, No. 3, pp. 229-235, 1999.
6. 정인성, 송희웅, 이 진, 박계춘, 박복기, 구할본, "열처리 조건에 따른 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 정극 활물질의 결정 구조와 전기화학적 특성의 변화", 전기전자재료학회 논문지, Vol. 12, No. 4, pp. 354-360, 1999.

정극 활물질이 첫 번째 사이클에 서는 125mAh/g, 70번째 사이클 이후에는 95mAh/g 정도로 우수한 사이클 안정성을 보이며, 순수한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 정극 활물질에 비하여 높고 안정된 충