

## 리튬이온 이차전지 양극활물질 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 의 제작과 전극특성에 관한 연구

### The study on Fabrication and Characterization of $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ for cathode material of Lithium-ion Battery

박종광\* · 고건문\* · 홍세은\* · 윤기웅\* · 안용호\*\* · 한병성\*

(Jong-Kwang Park, Gon-Mun Go, Se-Eun Hong, Ki-Woong Yoon, Yong-Ho An, Byoung-Sung Han)

#### Abstract

In many papers, the electrochemical analysis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  shows the transition results of  $\text{Mn}^{3+}$  ion. Charge ordering is accompanied by simultaneous orbital ordering due to the Jahn-Teller effect in  $\text{Mn}^{3+}$  ions. To analyze the cycle performance of  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  as the cathode of 4 V class lithium secondary batteries, XRD, TGA analysis were conducted. Although the cycle performance of the  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  was improved from pure  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , the discharge capacity was significantly lower than  $\text{LiCoO}_2$ . In this paper, We study the Electrochemical characterization and enhanced stability of Cu-doped spinels in the  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  upon initial cycling.

**Key words:**  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ , solid state reaction,

#### 1. 서 론

$\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ 와 같은 층상 암염화합물은 4 V급 양극물질이다. 현재  $\text{LiCoO}_2$ 는 연간 25억개 이상의 비율로 생산되고 있는 상업용 리튬이온전지의 전극 물질로써 선호되고 있다. 그럼에도 불구하고 Co와 Ni은 앞에서 언급했던 것처럼 경제적, 환경적인 문제점을 내재하고 있어 장기적인 안목으로 볼 때 대체물질에 관한 연구를 필요로 한다. 리튬 스피넬의 망간교체의 개념에 대한 확장으로 Davidson과 Amine은 3V에서 향상된 전기화학적 사이클링 안정

성을 제공하는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ( $x \approx 0.5$ ) 전극을 제작하기 위해 각각 Cr과 Ni을 사용해왔다.<sup>1,2)</sup>

Guyomard와 공동연구자들은 4V급에서 Cr으로 대체된 스피넬로부터의 리튬의 탈리를 보였는데 결과적으로 이런 현상들은 Mn과 Cr의 산화에 의해 일어나는 것으로 밝혀졌다.<sup>3,4)</sup>

본 연구에서는 구리가 첨가된 스피넬  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  ( $0.125 \leq x \leq 0.125$ )의 조성과 전기화학적 특성에 대해 알아내기 위해  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 를 양극 활물질로 사용하는 실험용 전지를 제작하고 양이온 충전(삽입) 분포의 구조적인 적합성과 다양성을 알아보기 위해 여러 가지 분석을 실시하였다. 본 논문에서 사용한 분석방법은 X-ray 회절분석, TGA 분석을 실시하고 충·방전 테스트를 거쳐 구리를 첨가 물질로 사용한 3원계 망간 스피넬 화합물양극을 제작하고 그 특성을 분석하였다.

\* 전북대학교 전기공학과  
(전주시 덕진동 1가 664-14, Fax : 063-277-0918,  
E-mail : bigtree4u@lycos.co.kr)

\*\* 한전 전력연구원

## 2. 실험 방법

### 2. 1 $LiMn_{2-x}Cu_xO_4$ 의 합성 및 전극제조

스피넬  $LiMn_{2-x}Cu_xO_4$  ( $0 \leq X \leq 0.125$ ) 양극물질은 전형적으로 고상법과 졸겔법으로 준비되어진다. 본 연구에서 쓰인 고상법(solid state method) 합성에서  $Li_2CO_3$ 는 주어진 화학양론에 따라서 일정량의  $CuO$ ,  $MnO_2$ 와 함께 각각 구분된 각 시료의 질량 합성비 ( $Li_2CO_3 : CuO : MnO_2 = 1 : x : 2-x$ )에 따라 전자저울로 정확히 평량한 다음 에탄올을 용매로 하여 지르코늄 막자사발과 자동유발기를 이용해 1시간동안 혼합·분쇄하였다. 시료 분말 속에 포함된 수분과  $CO_2$ 가스를 제거하기 위해 1차 열처리(하소 : calcination)를 수행하였다.

1차 열처리에서  $Li_2CO_3$ 의 녹는점이 약 650 °C 인 것을 고려해 650 °C 공기 중에서 12시간 열처리하였으며 이때 승온·냉각 조건은 2 °C/min 이었다.

1차 열처리가 끝난 시료를 자동유발기로 1시간 유발한 한 다음 2차 열처리(소결 : Sintering)를 실시하였다. 2차 열처리는 1차 열처리 온도보다 100 °C 가 높은 750 °C 공기 분위기에서 48시간 행하여졌으며 승온·냉각 조건은 1차 열처리와 같이 2 °C/min 으로 하였다. 2차 열처리가 끝난 시료를 도전재 (DB : Denka Black)와 일정한 혼합비(9 : 1)로 혼합하여 1시간 동안 유발·혼합하였다. 이 DB 처리된 시료를 물과 알콜을 1 : 1로 혼합한 용액을 넣어 묽은 겔 상태가 될 때까지 잘 저어준 다음 바인더(Teflon emulsion : TEflon 30J, Du Point)를 정량비에 따라 혼합한 후 겔 상태를 거쳐 고상에 가까운 상태가 될 때까지 혼합하였다. 혼합이 끝난 시료를 체(mesh)를 통과시켜 작은 입자로 만든 후 건조를 위해 전기로 안에서 200°C로 3시간 동안 열처리하고 진공 전기오븐에 75°C를 유지시키며 보관하였다. 보관된 시료를 균일하게 펼치고 엑스매트를 포개어 압착한 다음 실험용 셀을 구성하기 위하여 적당한 크기(1x1cm)로 절단하였다. 스폿 용접기(spot welder)를 사용하여 양극을 만들었고 전지를 조립할 때까지 70°C의 진공 오븐에 보관하였다. 음극으로는 금속 리튬(Foot Mineral Co., U.S.A.)을 기준 전극과 상대 전극으로 사용하였다.

### 2. 2 전지 제조

전지제조 작업은 Ar 분위기 하의 글러브 박스와 습도 2% 미만인 드라이 룸에서 이루어졌다. 양극

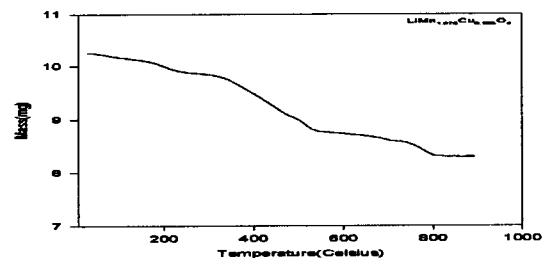
(cathode)은 전극면적이 1cm<sup>2</sup>가 되도록 제작하였고, 음극(Anode)으로는 리튬 금속(1M LiPF<sub>6</sub> EC : DEC = 1:1)을 사용하였으며 전극과 전극사이의 격리막(separator)은 폴리프로필렌(polypropylene) 재질의 celgard 2400을 사용하였고 셀 케이스의 결합부는 테프론(teflon) 테이프로 밀폐하였다.

## 3. 결과 및 고찰

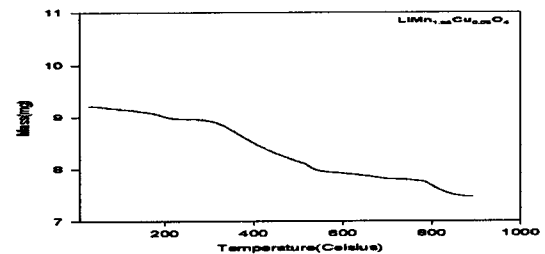
### 3. 1 TGA 분석

시료의 TGA 분석 결과를 보여주는 그래프를 그림 3. 1에 나타내었다. 200°C 이전 단계에서 일어나는 질량의 감소는 H<sub>2</sub>O의 증발로 인한 것이며 300°C 영역에서 보여지는 2차 질량감소는 유기물들이 CO<sub>2</sub>나 H<sub>2</sub>O로 분해되면서 생겨나는 것으로 분석할 수 있다.<sup>6,7)</sup>

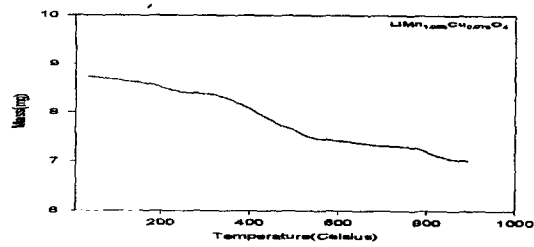
전체적인 시료에서 볼 때 600°C 이상의 반응구간에서 800°C 까지 뚜렷한 질량의 감소를 보이지 않고 있으며 MnO<sub>2</sub>의 용점이 550°C 인 것을 고려해 600°C를 하소온도의 최소온도로 설정하고 650°C에서 1차 열처리를 수행하였다. 본 실험에 사용된  $LiMn_{2-x}Cu_xO_4$  시료는 전체적인 분석구간인 30°C~900°C에서 약 18% 가량의 질량 감소를 보이고 있다.<sup>4, 5)</sup>



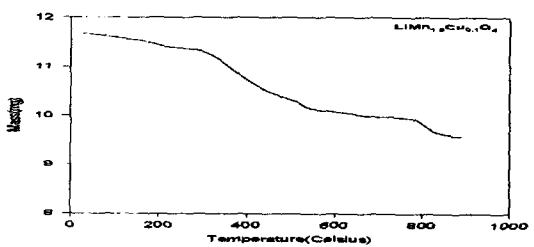
(a)  $LiMn_{1.975}Cu_{0.025}O_4$



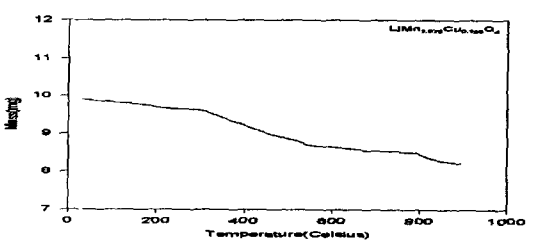
(b)  $LiMn_{1.95}Cu_{0.05}O_4$



(c)  $\text{LiMn}_{1.925}\text{Cu}_{0.075}\text{O}_4$



(d)  $\text{LiMn}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_4$



(e)  $\text{LiMn}_{1.875}\text{Cu}_{0.125}\text{O}_4$

그림 3. 1 스피넬  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 의 TGA 곡선

Fig. 3. 1 TGA curve of spinel  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$

3. 2 XRD 분석

그림 3. 2는 정량비에 따른  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 의 XRD 패턴을 보여주고 있다. 분석조건으로  $2\theta$ 의 범위는  $15\sim 130^\circ$ 이었으며 scan speed는  $4^\circ/\text{min}$ 으로 하였다. 전압과 전류는 40kV, 30mA의 범위에서 측정하였고, 측정된 XRD 패턴을 표준 시료인 JCPDS (#35-0782) 카드를 비교하여 space group Fd3m에서 spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 와 유사한 cubic 구조임을 확인하였고 다른 불순한 피크는 발견되지 않았다.

그림 3. 2의 XRD 패턴을 볼 때  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  ( $x=0.125$ )의 Intensity가 다른 시료들에 비해 전체적으로 낮은 양상을 보이고 있음을 알 수 있는데 이 시료는 나머지 시료들과 결정도 측면에서 차이가 있을 수 있음을 추측할 수 있다.

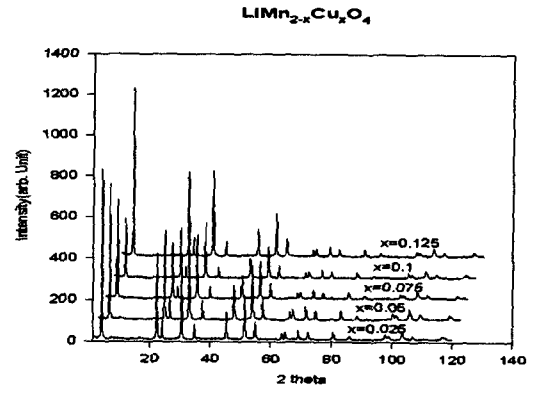


그림 3. 2 정량비에 따른 스피넬  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 의 X-ray 회절 패턴.

Fig. 3. 2 X-ray diffraction patterns for spinel structure  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$

3. 3 충·방전 실험

$\text{LiMn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 양극에 금속리튬(Foot Mineral Co., U.S.A.)을 음극으로 사용하고 LiPF6/EC:DEC (1:1)(Mitsubishi Chem., Japan)를 전해질로 하여 2극 셀(two-electrode cell)형태로 제작하였다.

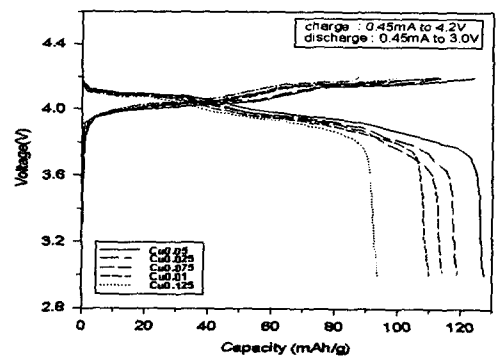


그림 3. 3 Cu 함량을 변화한 경우 스피넬  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  ( $0.025 \leq x \leq 0.125$ )의 충방전 용량곡선(충·방전 전류 : 0.45mA)

Fig. 3. 3 The 1st Charge and discharge capacity of spinel  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  at various Cu

충·방전 실험은 8 Channel 충·방전 테스터기를 사용하여 정전류 정전압 방식으로 행하였고, cut-off 전압은 3.0~4.2 V로 설정하였다. 1차 측정에서 충·방전 전류는  $0.45\text{mA}/\text{cm}^2$ 를 인가하였으며 2차에서는 급속 충·방전 특성을 측정하기 위해  $0.9\text{mA}/\text{cm}^2$ 를 인가하였다.

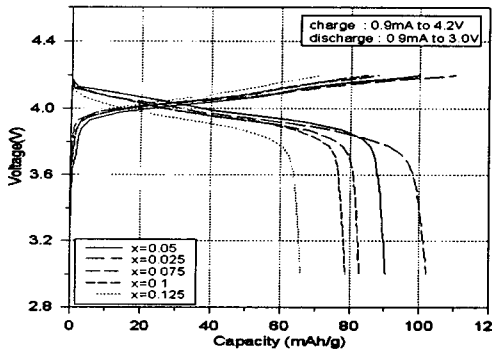


그림 3. 4 Cu 함량을 변화한 경우 스피넬  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  ( $0.025 \leq x \leq 0.125$ )의 충방전 용량곡선(충·방전 전류 : 0.9mA)  
 Fig. 3. 4 The 1st Charge and discharge capacity of spinel  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  at various Cu (Charge · Discharge current: 0.9mA)

1차 충방전 테스트의 첫번째 사이클을 비교한 결과를 보인 그림 3. 3에서 알수 있듯이  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  ( $0.025 \leq x \leq 0.125$ )중  $x=0.05$ 의 첫번째 사이클에서 최대인 127mAh/g을 보였으며  $\text{LiMn}_{1.875}\text{Cu}_{0.125}\text{O}_4$ 가 93.88 mAh/g로 가장 낮았는데 이는 Cu의 과량 첨가에 따른  $\text{Mn}^{3+}$  이온의 결핍에 의한 것으로 판단된다. 그림 3. 4는 급속충전시 특성 분석을 위해 충방전 전류를 0.9mA로 하여 2차 과충·방전 테스트를 실시한 결과이다. 충방전 용량은 정상 전류 0.45mA로 충방전을 실시하였을 때 보다 급격히 감소하여  $\text{LiMn}_{1.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_4$ 가 첫 번째 사이클에서 102 mAh/g의 용량을 나타내었으며  $\text{LiMn}_{1.87}\text{Cu}_{0.125}\text{O}_4$ 는 103 mAh/g을 나타내었다. 그림 3. 4의 충방전 특성 또한 그림 3. 3과 같이  $x=0.05$ 와 0.025에서 전압곡선의 평탄면(Plateau)이 가장 길고 충방전 사이클 시간 또한 오래 지속되는 것을 볼 수 있다. 그러나 전체적인 그래프에서 볼 때 30사이클 이후의 용량은 수용할 수 없을 정도로 감소하고 있다. 이와 같은 급격한 용량의 감소는 충방전 사이클의 반복에 따라 Mn이온이 전해액에 용해됨에 기인하는 것으로 알려져 있으며 과전류로 인해 양극활물질 속의 망간 이온이 전해액에 용해가 촉진되어 스피넬 구조가 파괴 속도 또한 빨라짐에 기인하는 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

$\text{LiMn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  리튬이온 이차전지용 양극활물질의 적용 가능성에 대한 연구 결과 다음과 같다.

1. 2차의 열처리 과정을 거쳐 합성된 시료의 XRD분석에서 시료가 전체적으로 뚜렷한 피크를 가지며 Cu의 치환량에 따라 피크의 강도가 조금씩 변화하는 양상을 보였다.
2. 750°C에서 48시간 2차 열처리하여 얻은  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  전지의 충·방전 테스트 결과  $x=0.05$ 일 때 가장 높은 용량을 나타내었다. 이 때의 초기 방전용량은 127mAh/g이었으며 2차로 실시한 과충방전 실험에서 방전용량은 102mAh/g로 19.69% 감소한 결과를 보였다.
3. 급속 충방전 특성을 분석하기 위해 실시한 과충방전 실험에서 보여진 19.69%의 높은 용량감소는 과전류로 인해 스피넬  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 의 기본구조를 이루는 Mn이 전해질에 용해됨으로 인해 발생하는 것으로 사료된다.

#### 참 고 문 헌

- [1] Y. Xia, Y. Zhou and M. Yoshio, "Capacity Fading on Cycling of 4V Li/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Cells", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, No. 8, August, pp.2593-2600, 1997.
- [2] I. D. Robertson, S. H. Lu, W. F. Averill and W. F. Howard, "M<sup>3+</sup>-Modified LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Intercalation Cathodes", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, No. 10, October, pp.3500-3505, 1995.
- [3] 한태희, 박종광, 한병성, "열처리 조건에 따른 스피넬 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 전기 화학적 특성", 전기전자재료학회 pp. 50-55, 1999.1.
- [4] T. Tsumura, A. Shimizu and M. Inagaki, "Lithium extraction/ insertion from LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-effect of crystallinity", *Solid State Ionics*, Vol. 90, pp.197-200, 1996.
- [5] Y. Xia and M. Yoshio, "Optimization of Spinel Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>2-y</sub>O<sub>4</sub> as a 4V Li-Cell Cathode in Terms of a Li-Mn-O Phase Diagram", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, No. 12, December, pp.4186-4194, 1997.
- [6] 김상필, 조정수, 박정후, 윤문수, "은답지한 흑연을 부극 활물질로 이용한 Li ion 2차전지의 전기 화학적 특성 연구", 전기전자재료학회 춘계학술대회논문집, pp. 387-390, 1998.6.
- [7] C. J. Chen and M. Greenblatt, "Lithium Insertion Compounds of LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, Li<sub>2</sub>FeMn<sub>3</sub>O<sub>8</sub> and Li<sub>2</sub>ZnMn
- [8] 김종욱, 성장호, 구할분, 박복기, "고체전지용 Li<sub>x</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> Composite 정극의 전기화학적 특성" 전기전자재료학회, pp. 733-738, 1998.9.