

리튬이차전지용 정극활물질 LiMn_2O_4 의 안정화(I) - LiMn_2O_4 에 대한 금속산화물의 치환에 따른 전극 특성 -

이진식·이철태[†]

단국대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 7월 20일 접수, 1998년 9월 12일 채택)

Stabilization of LiMn_2O_4 Electrode for Lithium Secondary Battery(I)

- Electrode Characteristics on the Substitution of Metal Oxides in LiMn_2O_4 Cathode Material -

Jin-Sik Lee and Chul-Tae Lee[†]

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea
(Received July 20, 1998; Accepted September 12, 1998)

요약: 스피넬 구조인 LiMn_2O_4 의 안정성을 향상시키기 위해서 망간과 비슷한 이온반경을 갖는 여러 가지 금속원소, Mg, Fe, V, W, Cr, Mo들을 일부 치환하였으며($\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$)), 이 결과 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 정극은 정극물질로 사용할 경우 LiMn_2O_4 보다 낮은 용량감소를 나타냈다. 그리고 화학확산계수의 측정 결과 $\text{LiMg}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 와 $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 의 화학확산계수는 LiMn_2O_4 보다 약 10배 이상 크게 나타났다. 이러한 결과를 볼 때 LiMn_2O_4 에 여러 가지 금속원소를 치환시킴으로써 구조적인 안정화로 인한 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있었다.

Abstract: For the stabilization of the spinel structured LiMn_2O_4 , a fraction of manganese was substituted with various metals such as Mg, Fe, V, W, Cr, Mo with Mn that had a similar ionic radii ($\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$)). The $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ showed a substantial improvement as lower capacity loss than that of the spinel structured LiMn_2O_4 when it was used as a cathode material. And with the partial substitution, the chemical diffusion coefficient for $\text{LiMg}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ and $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ was increased by an order of magnitude compared to that of the LiMn_2O_4 with spinel structure. The results showed that significant improvements can be made on the electrochemical characteristics as the structure of the LiMn_2O_4 electrode material was stabilized by the partial substitution.

Key words: $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ Cathode, Partial Substitution, Chemical Diffusion Coefficient

1. 서론

리튬이차전지용 정극 활물질로 사용되는 스피넬 구조의 LiMn_2O_4 ($\text{Fd}\bar{3}m$)는 가역적으로 $\lambda\text{-MnO}_2$ 가 되므로 약 4 V의 높은 전위 영역에서 사용할 수 있으며 층상구조의 LiCoO_2 나 LiNiO_2 에 비해 열적 안정성이 좋다[1-2]. 그러나 층·방전시 $\text{Li}_x[\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+}]\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)의 상태로 3.5에서 4.0의 범위에 있는 Mn의 원자수가 Mn^{3+} 의 증가로 인해 3.5 이하가 될 경우 Jahn-Teller distortion에 의한 구조적인 변형을 가져올 수 있으며, 이는 용량감소의 원인이 된다. 따라서 Mn^{3+} 의 농도를 감소시키기 위해서는 Mn의 원자수를 3.5 이상으로 유지시키는 것이 필요하며, 이를 위해서 Y. Geo 등[3]은 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 의 스피넬 화합물을 합성하였다. 그러나 Mn의 원자수를 3.5 이상으로 유지시키면서 안정한 스피넬 구조를 합성하기 위해서는 Mn-O보다 강한 결합력을 갖는 금속산화물을 치환시킨 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 의 복합산화물 전극을 사용하는 것이 보다 효율적일 것이다. 이러한 복합산화물 전극에 대한 연구는 J. M. Tarascon 등[4]에 의해 Ge, Ti, Fe, Ni, Zn를 치환한 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 에 대한 특성이 조사되었으며 F. Le Cras 등[5]은 LiAlMnO_4 와 $\text{LiMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 에 대해 연구하였다. 이와 같이 최근에 여러 가지 금속 원소를 치

환한 복합산화물 전극에 대한 계속적인 연구가 이루어지고 있으나 금속산화물의 치환에 따른 체계적인 특성 변화에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

따라서 여러 가지 금속원소를 치환한 복합산화물 전극의 특성 조사를 위해서 치환하는 금속과 치환량에 따른 영향을 조사하는 것이 매우 중요하며 이를 위해 전보[6]에서 소성법을 사용하여 효과적으로 LiMn_2O_4 를 합성한 합성 조건으로 여러 가지 금속원소를 치환한 복합산화물 전극을 합성하여 층·방전 특성을 통한 전기화학적 특성을 비교 검토하였다.

2. 이론적 고찰

$\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 의 복합산화물을 형성하기 위해서는 LiMn_2O_4 에서 Mn의 일부가 금속 원소와 고용체를 이루면서 치환되어야 하므로 전지 반응에서 Mn^{3+} 과 Mn^{4+} 의 charge value를 갖고 있는 Mn과 비슷한 이온 반경을 갖는 물질을 선택해서 사용하는 것이 효과적이다. Figure 1은 가능성 있는 대상 금속 M이 Mn과 치환되어 이온으로 존재하는 경우 원자 반경을 도기한 것이다[7].

LiMn_2O_4 가 전지내 음극 물질로서 사용되는 경우 층·방전시 Mn의 이온 크기 변화 0.6~0.66 Å으로 볼 수 있으며, 이와 비슷한 반경을 갖도록 하기 위해서는 본 연구에서 고려하고 있는 치환 대

[†] 주 저자 (e-mail: chult823@ns.dankook.ac.kr)

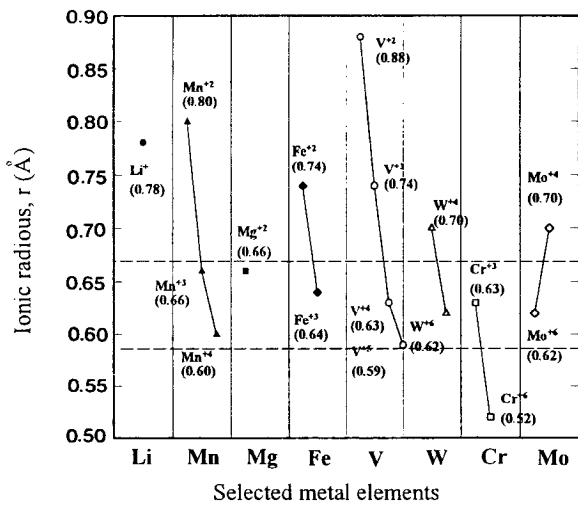


Figure 1. Ionic radii for selected transition metal elements.

Table 1. Average Mn Valency, Theoretical Capacity and Bonding Energy of LiM_xMn_{2-x}O₄

LiM _x Mn _{2-x} O ₄	Average Mn valency			Calculated capacity (mAh/g)			Valency of M	M-O bonding energy (kcal/mol)	
	x	0.05	0.1	0.2	0.05	0.1			0.2
Mg	0.05	3.632	3.578	3.556	151.8	150.8	153.4	+2	143
Mo	0.05	3.526	3.368	3.223	148.8	144.9	141.8	+6	178
Fe ²⁺	0.05	3.632	3.578	3.556	150.5	148.1	148.1	+2	65
Fe ³⁺	0.05	3.605	3.526	3.667	150.5	148.1	148.1	+3	197
Cr	0.05	3.605	3.526	3.667	150.6	148.5	148.7	+3	271
W	0.05	3.526	3.368	3.223	145.2	138.4	129.7	+6	141
V	0.05	3.553	3.420	3.333	150.6	148.5	148.9	+5	371
no substitute		3.500			148.2			0	124(Mn ⁴⁺) 229(Mn ³⁺)

상 금속들, Mg, Mo, Fe, Cr, W, V는 Mg²⁺, Mo⁶⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, W⁶⁺, V⁴⁺, V⁵⁺의 상태로 치환되어야 할 것이다.

또한 스피넬 구조의 LiMn₂O₄는 사용할 때 장기간 반복사용에 따른 구조적인 안정성의 저하로 인한 용량감소가 나타나는 것이 가장 큰 문제점이므로 이러한 구조적인 안정성을 향상시키기 위해서는 Jahn-Teller distortion의 발생을 억제해야 한다. 이러한 Jahn-Teller distortion은 Mn의 원자가가 3.5 이하가 될 때 나타나므로 전극 재료로 사용하는 물질의 Mn의 원자수를 3.5 이상으로 유지하는 것이 안정성 향상에 필요하며, 이는 Mn의 일부를 여러 가지 금속 원소들로 치환할 경우 치환량에 따라 변할 것이다. 따라서 LiMn₂O₄에 여러 가지 금속 원소를 치환할 경우 치환량에 따른 Mn의 평균 원자와 이온 용량을 살펴보고, 이를 Table 1에 나타냈다. Table 1에 나타난 것처럼 LiMn₂O₄의 Mn 자리에 금속 원소의 치환량을 0.05~0.2로 변화시키면서 치환할 경우 0.05M을 치환시켰을 때 W⁶⁺를 제외한 Mg²⁺, Mo⁴⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, V⁵⁺가 모두 LiMn₂O₄ 보다 이온 용량이 크고 3.5 이상의 Mn 원자수를 갖고 있으며, 0.1 M과 0.2 M을 치환한 경우도 비교적 효과적으로 치환이 가능할 것이다.

또한 M-O에 대한 결합에너지를 살펴보면 Mn의 원자가가 4.0일 경우 124 kcal/mol이며 여러 가지 금속 원소를 치환할 경우는 Fe²⁺를 제외하고는 모두 큰 결합에너지를 갖고 있으므로 금속 원소의 치환에 따른 구조적인 안정성은 치환된 금속 원소와 치환량에 따라 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다.

3. 실험

3.1. LiM_xMn_{2-x}O₄의 제조

복합산화물 형태의 LiM_xMn_{2-x}O₄는 출발물질로 Li₂CO₃ 및 MnO₂와 치환코자하는 여러 가지 금속 원소를 x값으로 0에서 0.2까지 변화시키면서 LiMn₂O₄의 Mn 자리에 치환하여 제조하였다. 제조된 분말은 입도를 -500 mesh로 분쇄하여 사용하였다. 이 경우 제조 조건은 전보[6]의 LiMn₂O₄의 합성 조건인 반응온도 850 °C, 소성 시간 12시간을 적용하였다. 그리고 각 금속 원소들이 치환되어 고용체를 이룬 것은 XRD를 통해 다른 상의 peak가 나타나지 않는 것으로 확인하였다.

3.2. 전기 화학적 특성 실험

LiMn₂O₄ 전극은 LiMn₂O₄와 도전제로 사용된 KJ-Black, 그리고 결합제로 사용된 J6-PTEF(polytetrafluoroethylene)를 85:10:5의 비율로 혼합하여 성형하여 전기화학적 특성실험을 하였다.

3.2.1. 충·방전 시험

1 M LiClO₄(in PC)를 전해질로 사용해서 Li/LiM_xMn_{2-x}O₄로 구성된 측정용 cell을 dry box 내에 설치하고 이를 충·방전 시험기에 연결하고 3.6~4.3 V의 전위 범위에서 일정한 정전류를 인가하여 전위 변화를 측정하였으며, 이를 multi recoder(DPR-500)를 통하여 기록하였다.

3.2.2. GITT법에 의한 화학확산계수의 측정

정전류 power supply를 사용하여 4.3~3.6 V까지 충전한 후 방전되는 과정 중에서 5분간 전류를 인가한 후 전류를 끊어서 상승된 전위가 일정하게 될 때 까지 유지하는 과정을 반복하면서 τ와 ΔE_s, ΔE_t를 측정해서 E vs. √t가 직선이 될 때 다음 식에 대입하여 확산계수를 측정하였다[10].

$$\bar{D} = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{m_{MnO_2} V_M}{M_{MnO_2} S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2 \quad (t \ll L^2 / \bar{D})$$

여기서, V_M : 전극의 molar volume

S : 전극의 단면적

ΔE_s : 각 단계에서 일정 시간 동안 방전한 후 전류를 차단할 경우 정상 상태에 도달할 때의 전위 변화

ΔE_t : 일정 전류를 일정 시간 동안 가할 때 생기는 전위 변화

t : 각 단계의 방전 시간

τ : 전류를 차단한 후 일정 전위가 될 때까지 걸리는 시간

m_{MnO₂} : LiMn₂O₄의 무게로부터 MnO₂의 무게로 환산한 질량

M_{MnO₂} : MnO₂의 분자량

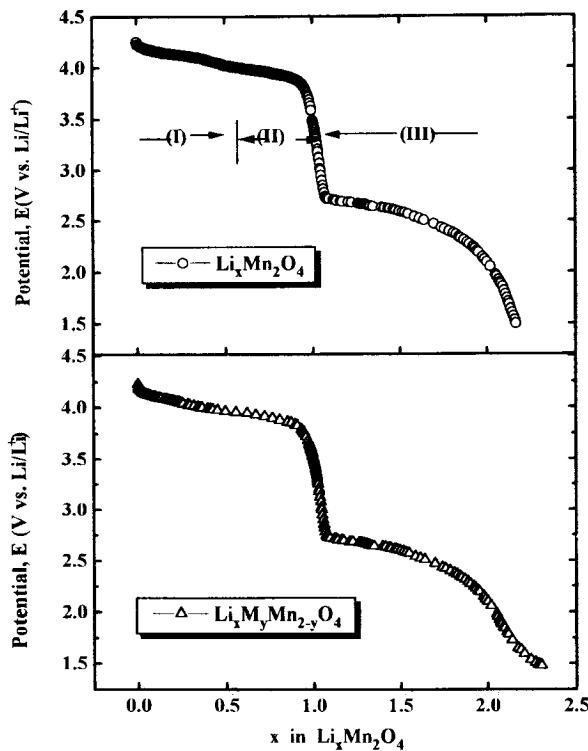


Figure 2. Open-circuit voltage of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ and $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ as a function of x : (I) cubic LiMn_2O_4 and cubic Mn_2O_3 , (II) cubic $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ and (III) tetragonal $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ and cubic LiMn_2O_4 .

4. 결과 및 고찰

4.1. 스피넬형 산화물의 OCV 변화

$\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 를 리튬이차전지용 정극 활물질로 사용하기 위해서 이들의 OCV를 측정하여 전위 변화에 따른 영향을 조사하였다. Figure 2는 본 연구에서 합성한 LiMn_2O_4 와 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($M = \text{Cr}, \text{Mg}, \text{W}$)를 0.05 mA/cm^2 의 정전류로 5분간 인가한 후 전위 변화가 거의 일정해지는 시간인 약 20분 후에 OCV를 측정하고 이러한 측정을 $4.3 \sim 1.5 \text{ V}$ 까지 반복해서 얻은 결과다. Figure 2에 나타난 것과 같이 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 의 $0 < x < 1$ 인 $4.3 \sim 3.5 \text{ V}$ 까지는 (I)과 (II) 영역의 두 단계 변화가 일어나고 있으며 이 때 (I)의 영역은 L자 곡선을 나타내고 (II)의 영역은 S자 곡선의 형태를 나타내고 있다. 이러한 방전에 따른 변화를 조사해 보면 (I) 영역에서는 결정격자 정수가 다른 두 가지 형태의 입방정 구조가 나타나고 (II) 영역에서는 한 개의 입방정 구조를 나타내고 있으며 $1 > x$ 인 (III) 영역에서는 정방정 구조로 구조 변화가 일어나기 때문에 나타나는 결과로 사료된다. 이는 T. Ohzuku 등의 연구 결과[8]에서도 알 수 있듯이 리튬 이온의 삽입과 탈리가 일어날 때 격자가 팽창과 수축을 하므로 $x < 0.5$ 에서는 격자 정수 a 와 c 가 1.2% 증가되고 $0.5 < x < 1$ 에서 다시 a 와 c 가 1.2% 증가되며 $x > 1$ 에서는 a 가 3.0% 수축하면서 c 가 12.3% 증가되므로 입방정에서 정방정으로 구조 변화가 일어나므로 3단계의 전위변화곡선을 나타내게 된다. 이러한 방전 곡선의 변화를 자세히 살펴보면 방전할 때 전해질에서 리튬 이온이 정극으로 이동하면서 정극 물질에서 전자의 이동이 생기게 되는데 이때 이온의 삽입과 탈리가 이루어지면서 결정 구조가 변하지 않는다면 리튬 이온을 삽입할 경우의 전극 전위는 다음 식으로 나타낼 수 있다[9].

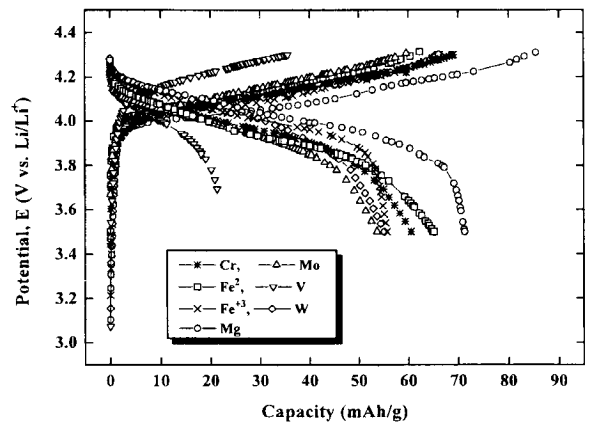


Figure 3. Charge-discharge curves of $\text{LiM}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ electrode doped with various metal elements (current density: 0.25 mA/cm^2 , potential range: $3.6 \sim 4.3 \text{ V}_{\text{Li/Li}^+}$).

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{x}{1-x}$$

이 식에 의하면 리튬 이온이 삽입할 때 대수항을 따라서 전지 전압이 감소하기 때문에 S자형 곡선을 나타내게 된다. 그러나 리튬 이온의 삽입과 탈리가 이루어질 때 결정 형태가 변하는 재료를 사용할 경우 전지 전압은 Nernst 식에 의해서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$E = E^{\circ} - \left(\frac{RT}{F} \right) \ln \left(\frac{a_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}}{a_{\text{Li}^+} \cdot a_{\text{Mn}_2\text{O}_4}} \right)$$

이 때 고체의 activity는 1이므로 리튬 이온의 농도가 일정하면 L자형 곡선이 나타나게 되므로 4 V 부근에서 나타나는 두 영역 가운데 결정 형태가 변하는 L자 곡선이 나타나는 경우인 (I) 영역이 나타나지 않도록 하는 것이 장기간 사용할 때의 안정성을 향상시킬 수 있을 것이다.

이러한 영향을 살펴 볼 때 Figure 2의 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 는 한 개의 S자형 곡선만을 나타내고 있으므로 구조 변화에 의한 용량 감소를 줄일 수 있을 것으로 사료된다. 따라서 스피넬 구조의 LiMn_2O_4 가 갖고 있는 여러 가지 단점을 상호 보완할 수 있는 정극활물질의 개발이 리튬이차전지의 실용화에 필수적인 요건이며, 이를 위해서 두 가지 이상의 금속으로 구성된 복합 산화물 전극을 사용하는 것이 장기간 사용할 때의 용량 감소를 효과적으로 줄일 수 있는 방안으로 생각된다. 또한 이러한 세라믹 형태의 정극 물질의 구조적 안정성은 host 구조를 이루고 있는 모물질의 결합력이 클 경우 충·방전시의 안정성에 큰 영향을 미칠 수 있을 것이다.

4.2. 금속 원소(M)이 치환된 $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 의 정전류 충·방전 특성

Figure 3은 LiMn_2O_4 의 Mn 자리에 금속 원소(M)를 0.05 M만큼 치환하여 얻은 $\text{LiM}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 의 첫 번째 충·방전 곡선을 나타낸 것으로 미량의 금속 원소를 치환함으로써 host 격자의 골격을 유지하면서 구조 내에 0.05 M 만큼의 vacancy를 형성시키고 Table 1에 나타난 것처럼 평균 Mn의 원자수를 높임으로 충·방전 시 LiMn_2O_4 에서 발생하는 Jahn-Teller distortion에 대한 영향을 줄이고자 하였다. 이 경우 Figure 3에 나타난 것처럼 Mg^{2+} 를 치환한 경우가 방전 용량이 71 mAh/g으로 가장 큰 방전 용량을 나타내고 있으며 Figure 4의 cycle 횟수에 따른 방전 용량의 변화에서

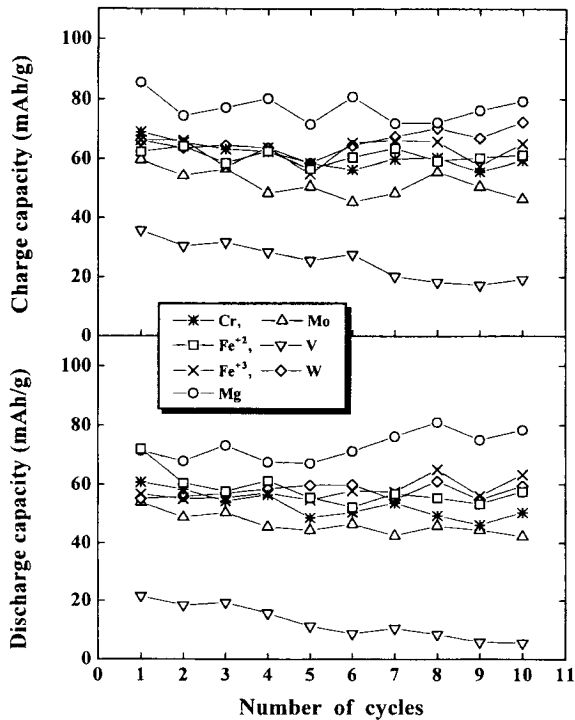


Figure 4. Charge-discharge capacity of LiMn_{0.05}Mn_{1.95}O₄ electrode doped with various metal elements (current density : 0.25 mA/cm², potential range : 3.6~4.3 V_{Li/Li+}).

도 Mg²⁺를 치환한 경우는 71 mAh/g에서 10 cycle 후 73 mAh/g으로 거의 일정하게 유지되는 것을 볼 수 있다. 이와 같이 Mg²⁺를 치환한 경우가 다른 금속 원소를 치환한 경우보다 좋은 결과를 나타낸 것은 앞서의 이론적 고찰에서 나타난 Table 1에서 볼 수 있는 것처럼 0.05 M을 치환할 경우 그 이론 용량이 151.8 mAh/g으로 다른 금속원소들을 치환한 경우보다 크게 나타나고 평균 Mn의 원자라도 3.632로 큰 값을 갖고 있으므로 좋은 결과를 나타낸 것으로 사료된다. 또한 다른 금속 원소를 치환한 경우도 Mg²⁺를 치환한 경우보다는 다소 낮지만 약 60 mAh/g~75 mAh/g의 방전 용량을 나타내고 있으며, cycle 횟수에 따른 방전 용량도 거의 일정한 것을 볼 때 금속 원소를 미량 치환함으로써 금속 원소를 치환하지 않은 LiMn₂O₄의 경우보다 그 안정성이 향상된 것을 알 수 있다. 그러나 V⁵⁺를 치환한 경우는 20 mAh/g으로 가장 낮은 방전 용량을 나타내고 있으며 Figure 4의 cycle 횟수에 따른 방전 용량 변화에서도 방전 용량이 21 mAh/g에서 5.5 mAh/g으로 급격히 감소된 것을 볼 수 있다. 이러한 원인은 R. J. Cava 등에 의한 리튬이 삽입된 LiV₂O₅의 구조 연구[11~12]를 통해서 조사된 것처럼 V₂O₅는 V⁵⁺ 이온을 중심으로 결합 길이가 1.91 Å인 1개의 V-O와 1.62 Å인 4개의 V-O가 tetragonal pyramid 구조를 이루고 있으며, 이러한 V₂O₅가 연속적으로 channel이나 tunnel 구조를 갖고 있으나 V₂O₅에 리튬이온이 삽입되면서 상대적으로 길고 약한 결합을 갖는 1.91Å의 V-O는 2.79 Å까지 늘어나면서 V-O 결합이 깨지게 되므로 이러한 LiMn₂O₄의 Mn 자리에 V⁵⁺가 치환되면서 구조적인 결합을 나타내게 된 결과로 사료되며 V₂O₅의 방전 전위도 1.9V~3.2V로 LiMn₂O₄보다 낮기 때문에 V⁵⁺를 치환한 것이 다른 금속 원소들을 치환한 것보다 낮은 방전 용량이 나타난 것으로 사료된다. 따라서 이러한 결과로 볼 때 V⁵⁺를 치환한 것을 제외하고는 금속 원소의 치환에 따라서 그 안정성이 향상되었으므로 금속 원소의 치환량을 0.1 M로 증가시키면 그에 따른 충·방전 곡선을 살펴

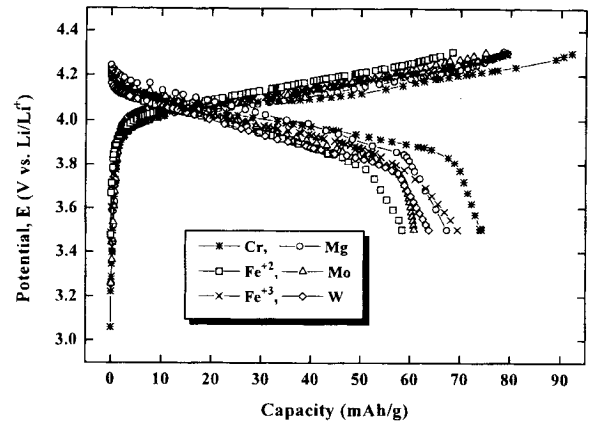


Figure 5. Charge-discharge curves of LiMn_{0.1}Mn_{1.9}O₄ electrode doped with various metal elements (current density : 0.25 mA/cm², potential range : 3.6~4.3 V_{Li/Li+}).

보았으며 Figure 5는 이러한 결과를 나타낸 것이다. Figure 5를 볼 때 앞서의 0.05 M을 치환한 경우와 달리 Cr³⁺을 0.1 M 첨가시켰을 때가 74 mAh/g으로 가장 큰 방전 용량을 나타낸 것을 볼 수 있다. 이는 Cr을 50% 치환한 LiCrMnO₄의 구조 및 리튬이온의 삽입 특성에 대한 S. Kano의 연구 결과[13]에서 나타난 것처럼 Mn 대신에 Cr을 치환할 경우 Mn⁴⁺의 50%를 Cr³⁺가 차지함으로써 Jahn-Teller distortion에 의해서 Mn⁴⁺가 Mn³⁺로 전이되는데 필요한 에너지를 줄일 수 있으므로 구조적으로 보다 안정하게 된 결과로 사료된다. 또한 앞서의 Figure 3에 나타난 0.05 M의 Cr³⁺를 치환시킨 경우의 방전 용량인 63 mAh/g보다 0.1 M을 치환시킨 경우가 74 mAh/g으로 크게 나타난 것도 이러한 Cr³⁺의 치환량이 증가됨에 따라서 구조적인 안정성이 향상된 결과로 사료된다. 또한 Figure 6의 cycle 횟수에 따른 충·방전 용량의 결과로 볼 때 다른 원소를 치환한 경우 Mo⁶⁺나 W⁶⁺를 제외하고는 그 방전 용량이 거의 일정하게 유지되었으며, Cr⁶⁺를 0.1 M 치환한 경우의 방전 용량이 74 mAh/g에서 70 mAh/g으로 가장 크고 균일한 형태의 충·방전 곡선을 나타내는 것을 볼 수 있다. 그러나 0.1 M의 금속 원소를 치환한 경우에 Mo⁶⁺나 W⁶⁺를 치환했을 때 cycle 횟수가 증가함에 따른 방전 용량의 감소가 크게 나타난 것은 앞서의 Table 1에 나타난 것처럼 다른 금속 원소를 치환한 경우에 비해 평균 Mn의 원자수가 3.368로 LiMn₂O₄의 3.5 이하로 감소됨으로 입방정에서 정방정으로 구조적인 전이가 발생하는 Jahn-Teller distortion이 생김으로 구조적인 안정성이 저하된 결과로 사료되며 이론 용량도 W⁶⁺의 경우에는 138.4 mAh/g이고 Mo⁶⁺의 경우 149.9 mAh/g으로 LiMn₂O₄의 148 mAh/g 이하로 낮기 때문에 낮은 방전 용량을 나타낸 것으로 사료된다. 그리고 금속 원소의 치환량을 0.2 M로 증가시킨 경우의 첫 번째 cycle의 충·방전 곡선을 나타낸 Figure 7을 볼 때 방전 용량이 40~60 mAh/g 정도로 앞서의 0.05 M이나 0.1 M을 치환한 경우보다 낮은 방전 용량을 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과로 볼 때 여러 가지 금속 원소가 치환된 LiMn_{1-x}Mn_{2+x}O₄는 스피넬 형태의 입방정 구조를 유지하면서 리튬이온을 구조적으로 수용해야 되지만 각각 다른 이온 반경과 원자수를 갖는 금속 원소가 치환되면서 치환량에 따라서 구조적인 안정성 및 용량에 큰 영향을 미치게 되며 이로 인해 많은 양의 금속 원소를 치환한 0.2 M의 경우 0.05 M이나 0.1 M을 치환한 경우 보다 방전 용량이 낮게 나타난 것으로 사료된다. 그러나 cycle 횟수에 따른 충·방전 용량의 변화를 나타낸 Figure 8을 보면 방전시 방전 용량은 낮아졌지만 전체적인 cycle 횟수에 따른 안정성은 비교적 좋

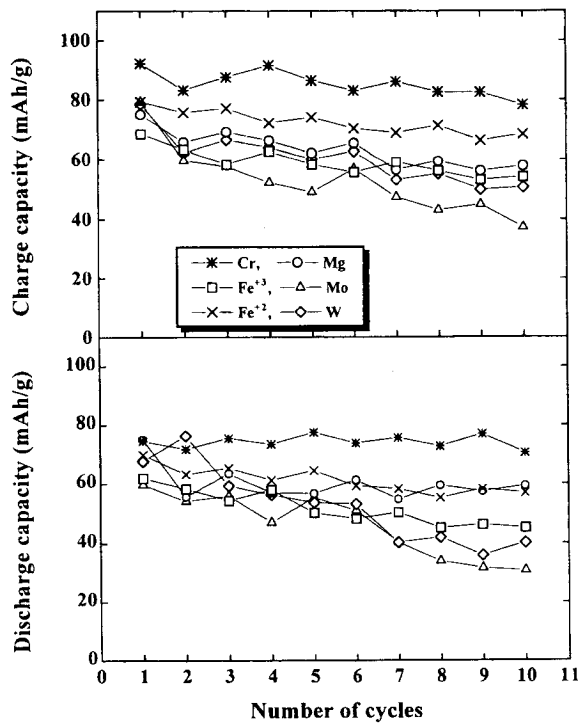


Figure 6. Charge-discharge capacity of $\text{LiM}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ electrode doped with various metal elements (current density : 0.25 mA/cm^2 , potential range : $3.6\sim 4.3 \text{ V}_{\text{Li/Li}^+}$).

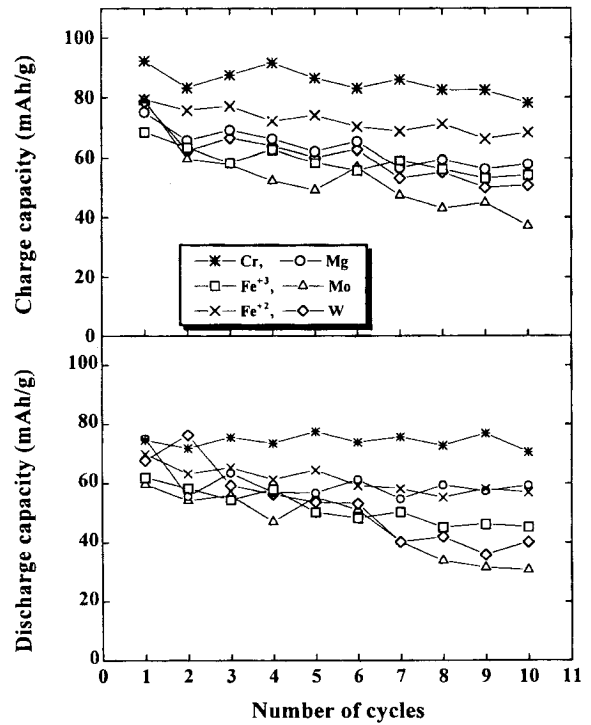


Figure 8. Charge-discharge capacity of $\text{LiM}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ electrode doped with various metal elements (current density : 0.25 mA/cm^2 , potential range : $3.6\sim 4.3 \text{ V}_{\text{Li/Li}^+}$).

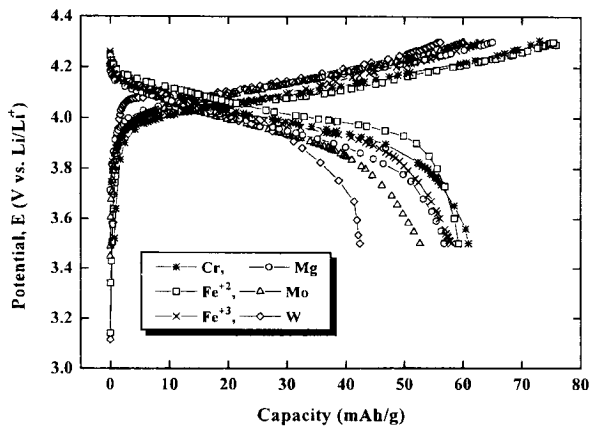


Figure 7. Charge-discharge capacity of $\text{LiM}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ electrode doped with various metal elements (current density : 0.25 mA/cm^2 , potential range : $3.6\sim 4.3 \text{ V}_{\text{Li/Li}^+}$).

게 나타나는 것을 볼 수 있다.

4.3. $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 정극에서 치환 금속과 치환량에 따른 영향 검토

$\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 정극에서 여러 가지 치환 금속과 치환량에 따른 영향을 10 cycle 후의 방전 용량에 대한 변화를 나타낸 Figure 9를 통해서 살펴보았다.

Figure 9는 Figure 4와 Figure 6, 그리고 Figure 8로부터 얻어진 금속 원소를 치환한 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 정극에 대한 10 cycle 후의 방전 용량을 나타낸 것이다.

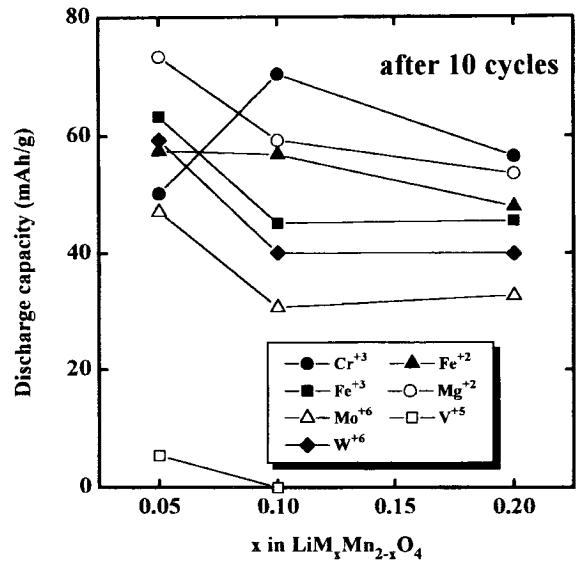


Figure 9. Effect of the discharge capacity on the mole ratio of substituted metal elements after 10 cycles for the charge-discharge test.

Figure 9에 나타난 것처럼 Cr^{3+} 를 제외하고는 0.05 M을 치환한 경우가 0.1 M이나 0.2 M을 치환한 경우보다 큰 방전 용량을 나타내고 있는 것을 볼 수 있으며, 0.1 M 이상을 치환한 경우 방전 용량이 비슷하거나 다소 낮아진 것을 볼 수 있다. 이러한 원인은 $\text{LiM}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 의 경우 $\text{LiM}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 보다 0.05 M의 vacancy가 있으므로 충·방전시 리튬이온의 삽입과 탈리가 용이하며, Mn의

원자가가 모두 +3.5 이상 되기 때문에 큰 방전 용량을 나타내는 것으로 사료된다. 또한 0.1 M 이상 치환할 경우 Cr³⁺ > Mg²⁺ > Fe²⁺ > Fe³⁺ > W⁶⁺ > Mo⁶⁺ > V⁵⁺의 순서로 방전 용량이 감소되고 있는 것을 볼 수 있다. 이 때 0.1 M을 치환할 경우 Cr³⁺가 가장 큰 방전 용량을 나타내고 있는 것은 앞서 언급한 것과 같이 Mn⁴⁺의 일부를 Cr³⁺로 치환함으로써 Mn³⁺로 전이되는데 필요한 에너지를 줄일 수 있으므로 이에 따른 구조적인 안정성의 결과로 사료되며 또한 Cr³⁺의 경우 d⁵ 준위의 에너지차가 t_{2g}³e_g⁰의 high spin 상태로 리튬이온의 탈삽입이 용이하기 때문에 큰 방전 용량을 나타내는 것으로 생각된다. 그러나 Cr³⁺를 치환할 때 0.05 M을 치환한 경우보다 0.1 M을 치환한 경우가 큰 방전 용량을 나타냈으나 0.2 M을 치환한 경우는 오히려 방전 용량이 감소된 것을 볼 수 있다. 이러한 원인은 앞서 언급한 S. Kano의 연구 결과에서는 50%를 치환하므로 그 안정성이 향상되었으나 이 때의 방전 곡선에서 나타나는 plateau가 2.8 V였으므로 Cr³⁺의 치환량이 많을 수록 낮은 방전 전위를 나타내기 때문에 일정량 이상으로 치환할 경우 오히려 방전 용량이 감소된 결과로 사료된다. 따라서 LiMn₂O₄의 큰 장점인 4.0 V 영역의 plateau를 유지하면서 구조적인 안정성을 향상시키기 위해서는 미량의 Cr³⁺을 치환해야 하며, Figure 9의 결과로 볼 때 0.1 M의 Cr³⁺을 치환하는 것이 가장 좋을 것이다.

또한 0.1 M 이상을 치환할 경우 Mg²⁺가 Cr³⁺ 다음으로 큰 방전 용량을 나타낸 것은 리튬의 octahedral 위치로 삽입될 수 있는 site-preference energy가 -15.1 kJ/mol이므로 이와 비슷한 -20 kJ/mol을 갖고 있기 때문에 스피넬형 산화물의 octahedral 위치로 효과적으로 치환이 가능하기 때문이며, Fe²⁺가 Mg²⁺보다는 적지만 Fe³⁺보다 방전 용량이 크게 나타난 것은 Fe²⁺의 octahedral site-preference energy가 -41.4 kJ/mol로 Fe³⁺의 -55.6 kJ/mol보다 크기 때문에 Fe²⁺가 Mg²⁺와 더욱 효과적으로 치환될 수 있으므로 방전 용량이 Fe³⁺보다 크게 나타난 것으로 사료된다. 그리고 W⁶⁺, Mo⁶⁺, V⁵⁺의 방전 용량이 Cr³⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺를 치환한 경우보다 적게 나타난 것은 원자가가 Mn³⁺보다 큰 +5가나 +6가를 갖고 있기 때문에 치환량이 증가될수록 평균 Mn의 원자가가 낮아지게 되고 이로 인해서 층·방전시 c/a > 1로 cubic에서 tetragonal로 전이가 일어나는 Jahn-Teller distortion이 발생할 수 있기 때문에 방전 용량이 낮게 나타나는 것으로 사료된다. 그러나 Li_xMn_{2-x}O₄는 LiMn₂O₄보다 장기간 사용할 때 용량 감소가 작게 나타나며 cycle 횟수에 따른 안정성도 향상된 것으로 볼 수 있다.

이상의 결과로 볼 때 LiMn₂O₄에서 Mn을 0.05 M의 Mg²⁺로 치환한 경우와 0.1 M의 Cr³⁺로 치환한 경우 그 용량과 안정성에서 좋은 특성을 나타냈으므로 LiMn₂O₄와 LiMg_{0.05}Mn_{1.9}O₄, 그리고 LiCr_{0.1}Mn_{1.9}O₄에 대한 장기간 반복 충·방전에 용량 감소를 비교, 검토하기 위해서 첫 번째 cycle과 30 cycle 후의 충·방전 용량의 변화를 조사하였다. Figure 10은 이러한 반복 충·방전 용량을 비교해 보기 위한 세 가지 형태의 정극 활물질에 대한 첫 번째 cycle과 30 cycle 후의 충·방전 곡선을 나타낸 것이다. 진보[6]에서 합성한 최적 합성 조건인 850 °C, 12시간에서 소성하여 얻어진 LiMn₂O₄의 경우 초기 방전 용량은 101 mAh/g으로 가장 크게 나타났으나 30 cycle 후에 36 mAh/g으로 큰 용량감소가 나타났으나 0.05 M의 Mg²⁺를 치환한 경우 방전 용량이 71 mAh/g에서 65 mAh/g으로 8.4% 만의 용량 감소가 나타났으며, 0.1 M의 Cr³⁺을 치환한 경우도 방전 용량이 74 mAh/g에서 67 mAh/g으로 9.5%의 적은 용량 감소가 나타나는 것을 볼 수 있다. 이와 같이 0.05 M Mg²⁺나 0.1 M Cr³⁺를 치환할 경우 30 cycle 동안 방전 용량이 거의 일정하므로 LiMn₂O₄보다 반복 사용에 따른 안정성이 향상된 것을 알 수 있으며 이러한 금속 원소의 치환에 따른 영향과 안정성 향상에 대한 원인을 정극 활물질의 화학확산계수의 측정 등을

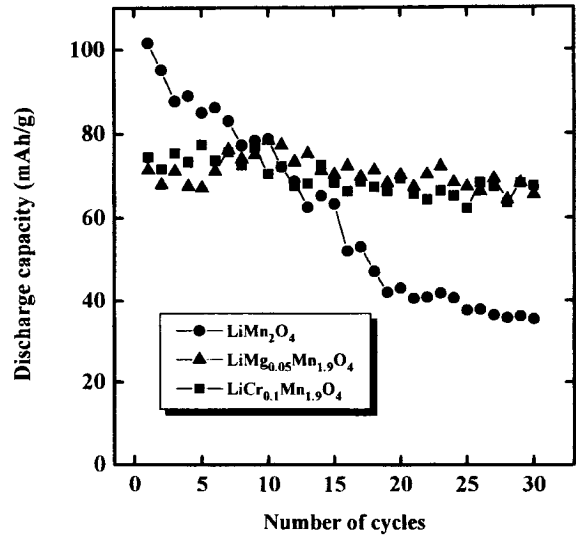


Figure 10. Discharge capacity of LiMn₂O₄, LiMg_{0.05}Mn_{1.9}O₄ and LiCr_{0.1}Mn_{1.9}O₄ electrode in 1 M LiClO₄(in PC) electrolyte (current density : 0.25 mA/cm², potential range : 3.6~4.3 V_{Li/Li+}).

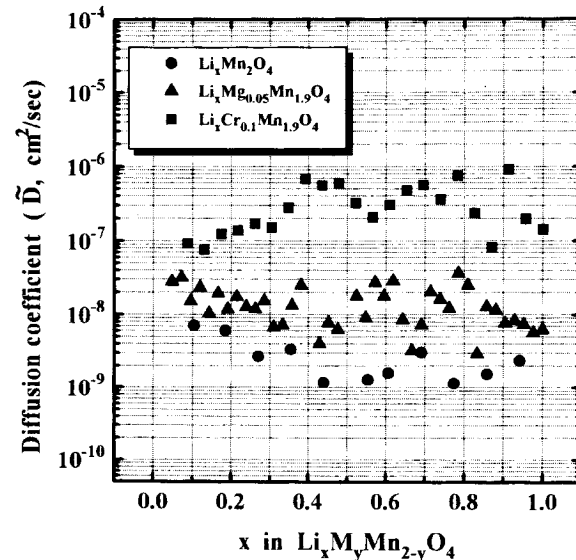


Figure 11. The chemical diffusion coefficients of lithium in Li_xM_yMn_{2-y}O₄ at various lithium composition obtained by GITT method.

통하여 조사하였다.

4.4. GITT 법에 의한 화학확산계수의 측정

리튬 이온이 정극 활물질 내로 삽입될 때 확산계수를 GITT 법 (Galvanostatic Intermittent Titration Technique)으로 측정하였으며 Figure 11은 4.3 V에서 3.6 V까지 λ-MnO₂로 부터 일정 시간 동안 리튬을 서서히 삽입시키면서 화학확산계수를 측정해서 계산한 화학확산계수, \bar{D} 를 나타낸 것이다. Figure 11에 나타난 것처럼 LiMn₂O₄의 화학확산계수는 $1.2 \times 10^{-9} \sim 7.2 \times 10^{-9}$ cm²/sec를 나타냈으나 LiMg_{0.05}Mn_{1.9}O₄는 그 화학확산계수가 $2.6 \times 10^{-7} \sim 16.3 \times 10^{-9}$ cm²/sec으로 LiMn₂O₄ 보다 크게 나타나고 있는 것을 볼 수 있으며 LiCr_{0.1}Mn_{1.9}O₄의 경우도 화학확산계수가 $9.1 \times 10^{-7} \sim 9.2 \times 10^{-8}$

cm^2/sec 로 크게 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 화학확산 계수의 증가는 BET 표면적의 측정 결과를 통해서도 알 수 있다. 즉 LiMn_2O_4 의 표면은 세공으로 이루어져 있으며, 이러한 세공이 많을 경우 리튬 이온의 확산이 연속적으로 일어나므로 비표면적이 증가함에 따른 화학확산계수가 상대적으로 증가하는 경향을 나타낼 수 있을 것이다[14]. 이 BET 표면적의 측정 결과 소성법으로 합성한 스피넬형의 LiMn_2O_4 의 비표면적은 $2.8733 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었으나 Mg나 Cr이 치환된 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 의 비표면적이 3.1445와 3.4771 m^2/g 으로 LiMn_2O_4 의 비표면적보다 상대적으로 크기 때문에 화학확산계수가 증가된 것으로 볼 수 있으며 이로 인해 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 내부로의 리튬이온의 삽입 또는 탈리가 일어나는 확산 경로가 커짐으로 전극 내에서 발생하는 저항을 감소시킨 결과로 사료된다.

이상의 결과를 종합해 볼 때 여러 가지 금속원소(M)를 LiMn_2O_4 의 Mn 자리에 일부 치환함으로써 용량 및 안정성이 향상되었으며, 이는 앞서 이론적 고랑에 서 나타난 것처럼 충·방전 과정 중에서 리튬이온이 삽입 또는 탈리가 일어날 경우 Mn-O보다 큰 결합력의 M-O로 인해 확산경로가 커진 결과로 생각된다.

따라서 LiMn_2O_4 에 여러 가지 금속원소를 치환함으로써 구조적인 안정성의 향상을 가져올 수 있으므로 리튬이차전지용 정극 활물질로 효과적으로 사용이 가능할 것이다.

5. 결 론

LiMn_2O_4 는 장기간 사용할 때 구조적인 안정성의 저하로 용량감소가 나타나며, 이러한 용량감소는 수명이 단축되는 원인이 되므로 이러한 문제를 해결하기 위해서 LiMn_2O_4 에 여러 가지 금속원소(M)를 0.05 M~0.2 M을 치환한 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 를 제조하였으며 각각에 대한 전기 화학적 특성을 측정하여 금속원소(M)의 치환에 따른 영향을 검토하였다.

1) LiMn_2O_4 의 Mn자리에 각종 금속원소(M = Cr^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mo^{6+} , W^{6+} , V^{5+})를 0.05 M 만큼 치환한 경우 그 화학적 조성식이 $\text{LiM}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 로 V^{5+} 를 제외하고는 0.1 M이나 0.2 M을 치환한 경우보다 큰 방전용량과 반복 충·방전에 따른 용량감소가 거의 없는 안정성을 나타냈으며, Mg^{2+} 를 치환한 경우가 가장 큰 방전 용량과 좋은 안정성을 나타냈다.

2) 0.1 M의 금속원소(M)를 치환한 경우 $\text{Cr}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{W}^{6+} > \text{Mo}^{6+} > \text{V}^{5+}$ 의 순서로 방전용량이 크게 나타나고 있으며, 이 때 Cr^{3+} 를 치환한 경우가 가장 큰 방전용량을 나타냈다. 이러한 치환된 금속원소 가운데 가장 좋은 특성을 나타낸 0.05 M의 Mg^{2+} 를 치환한 경우 첫 번째 cycle에서 71 mAh/g의 방전용량을 나타냈고 0.1 M의 Cr^{3+} 를 치환한 경우 첫 번째 cycle과 30 cycle 후의 방전용량이 74 mAh/g과 67 mAh/g으로 용량감소를 나타냈으며, 이는 LiMn_2O_4 의 첫 번째 cycle과 30 cycle 후의 방전용량이 109 mAh/g에서 44 mAh/g으로 용량감소를 나타낸 것과 비교해 볼 때 안정성이 향상된 것을 알 수 있다.

3) GITT법을 이용하여 화학확산계수를 측정된 결과 LiMn_2O_4 는

$1.2 \times 10^{-9} \sim 7.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 를 나타냈으나 0.05 M의 Mg^{2+} 를 치환한 $\text{LiMg}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 는 $2.9 \times 10^{-7} \sim 16.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 를 나타냈으며, 0.1 M의 Cr^{3+} 를 치환한 $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 는 $9.1 \times 10^{-7} \sim 9.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 로 LiMn_2O_4 보다 큰 화학확산 계수를 나타냈다. 따라서 충·방전에 따른 리튬이온의 삽입 또는 탈리가 일어날 때 리튬이온의 확산경로가 금속이온을 치환함으로써 커지며, 이로 인해서 전극 내에 발생하는 저항을 줄임으로 그 물질의 안정성 향상에 영향을 미칠 수 있을 것이다.

이상의 결과로 볼 때 여러 가지 금속원소(M)를 LiMn_2O_4 의 Mn 자리에 일부 치환함으로써 그 용량 및 안정성이 향상되었으며, 실제로 리튬이차전지의 정극 활물질로 효과적인 사용이 가능할 것이다.

감사의 글

본 연구는 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. M. Thackeray, M. F. Mansuetto, D. W. Dees, and D. R. Vissers, *Mat. Res. Bull.*, **31**, 133(1996).
2. R. J. Gummow, A. de Kock, and M. M. Thackeray, *Solid State Ionics*, **69**, 59(1994).
3. Y. Gao, M. N. Richard, and J. R. Dahn, *J. Appl. Phys.*, **80**, 4141(1996).
4. J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. R. Mckinnon, and S. Colson, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2859(1991).
5. F. Le Cras, D. Bloch, M. Anne, and P. Strobel, *Solid State Ionics*, **89**, 203(1996).
6. 이철태, 이진식, 김현중, *공업화학*, **9**, 220(1998).
7. W. Darby, "Structure and Properties of Inorganic Solids", vol. 7, pp. 7~12, Pergamon Press Inc., New-York (1970).
8. T. Ohzuku, M. Kitagawa, and T. Hirai, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 769(1990).
9. 芳尾眞幸, 小澤昭弥, *リチウムイオン二次電池-材料と應用*, 日本工業新聞社, pp. 3~7 (1996).
10. W. Weppner and R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1569(1977).
11. R. J. Cava, A. Santoro, D. W. Murphy, S. M. Zahurak, R. M. Fleming, P. Marsh, and R. S. Roth, *J. Solid State Chem.*, **65**, 63(1986).
12. J. M. Cocciantelli, P. Gravereau, J. P. Doumerc, M. Pouchard, and P. Hagemuller, *J. Solid State Chem.*, **93**, 497(1991).
13. S. Kano and M. Sato, *Solid State Ionics*, **79**, 215(1995).
14. M. M. Thackeray, A de Kock, M. H. Rossouw, and D. Liles, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 363(1992).