

코발트와 니켈로 치환한 리튬이온 이차전지 Cathode, $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{M}_\delta)_2\text{O}_4$ 와 LiMn_2O_4 의 Cut-off 전압 변화에 따른 충방전 특성

박재홍 · 이승원* · 조병원* · 유광수†

서울시립대학교 재료공학과

*한국과학기술연구원 전지·연료전지연구센터
(2001년 1월 2일 접수; 2001년 4월 30일 승인)

Charge-discharge Properties by Cut-off Voltage Changes of $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{M}_\delta)_2\text{O}_4$ (M=Co, Ni) and LiMn_2O_4 in Li-ion Secondary Batteries

Jae Hong Park, Seung-Won Lee*, Byung-Won Cho* and Kwang Soo Yoo†

Department of Materials Science and Engineering, The University of Seoul, Seoul 130-743, Korea

*Battery and Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received January 2, 2001; Accepted April 30, 2001)

초 록

Cut-off 전압 변화에 따른 충방전 특성을 알아보기 위하여 Mn을 다른 전이 금속인 Co와 Ni로 소량 치환시킨 $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{M}_\delta)_2\text{O}_4$ (M=Ni, Co, $\delta=0, 0.05, 0.1, 0.2$)를 고상 반응법으로 800°C 에서 48시간 동안 유지하여 합성하였다. 충방전의 cut-off 전압은 2.5~4.4 V, 3.0~4.5 V, 3.5~4.5 V, 3.5~4.7 V의 네가지 전압범위로 하였다. 충방전 실험 결과, $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{M}_\delta)_2\text{O}_4$ 의 용량은 각각 Co와 Ni의 $\delta=0.1$ 에서 최대를 보였다. Co 치환 조성 재료와 순물질 모두에서 최대의 용량을 보인 cut-off 전압대는 3.5~4.5 V 이었는데 이때의 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ 와 LiMn_2O_4 의 초기 충전용량과 초기 방전용량은 각각 118, 119 mAh/g과 114, 104 mAh/g이었다. 또한 모든 cut-off 전압대에서 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ 는 순수한 LiMn_2O_4 보다 더 높은 용량과 우수한 사이클 성능을 보였으며 그 결과는 밀착형 전지구형에서도 일치하였다.

ABSTRACT

To characterize charging-discharging properties by the cut-off voltage change, $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{M}_\delta)_2\text{O}_4$ (M=Ni and Co, $\delta=0, 0.05, 0.1, \text{ and } 0.2$) materials, in which Co and Ni are substituted for Mn, were synthesized by the solid state reaction at 800°C for 48 hours. Cut-off voltages of charging-discharging test are divided in four groups as follows; 2.5 to 4.4 V, 3.0 to 4.5 V, 3.5 to 4.5 V, and 3.5 to 4.7 V. Results of charging-discharging test show that the maximum capacity in Co-doped and undoped materials appeared at the cut-off voltage of 3.5 to 4.5 V. At this cut-off voltage, the first charging and discharging capacities of $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ and LiMn_2O_4 are 118 and 119 mAh/g and 114 and 104 mAh/g, respectively. For the every cut-off voltages, $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Co}_\delta)_2\text{O}_4$ has higher capacities and better cycle performances than LiMn_2O_4 . This tendency also appeared at the compact type cells.

Key words : Li-ion (secondary) batteries, LiMn_2O_4 , Electrochemical reaction, Charging-discharging test, Jahn-Teller effect

1. 서 론

리튬이온 이차전지는 초기 이차전지인 Ni-Cd 전지에 비해 공해물질이 적고 Ni-Cd 전지나 Ni-MH 전지에 비해 절반이하의 부피와 무게에 동등한 에너지가 저장될 수 있기 때문에 많은 연구가 진행 중이다. 리튬이온전지는 리튬이온의 삽입과 탈삽입에 의하여 작동되는 전지로, rocking chair라고도 불린다.¹⁾ 이 전지는 충전시에는 부극(anode)으로 리튬이온이 삽입되고, 방전시에는 리튬이온이 정극(cathode)

으로 삽입되는 메카니즘에 의해 작동되는 것으로 정극(LiMO_2 (M=Ni,Co), LiMn_2O_4),²⁻⁴⁾ 부극(carbon), 전해질(리튬을 함유한 유기물 또는 고분자), 분리막(다공성 고분자), 안전장치(PTC, 과충전 회로 등)로 구성되어 있다. 그 종류는 사용되는 전해질의 종류에 따라 구분하며, 전해질이 액체일 경우에 리튬이온 이차전지, 고분자일 경우에 리튬 폴리머 이차전지로 불린다.

LiMn_2O_4 는 리튬이온 이차전지의 정극 재료로 현재 상용화되어 있는 LiCoO_2 를 대체할 물질로 LiNiO_2 와 함께 많은 연구가 이루어지고 있는 물질이다. LiCoO_2 는 Sony사가 1992년에 최초로 상용화한 리튬이온 이차전지의 정극 물질

†Corresponding author : ksyoo@uos.ac.kr

로 Co가 매장량이 많지 않은 금속으로 가격이 비쌀뿐 아니라, 과충전시 유독한 Co_2O_3 와 CoO 가 생성되고, 산소의 발생으로 인한 폭발의 위험을 가지고 있다. 또한 산소의 발생으로 인한 내압의 증가를 감소시키기 위하여 vent cap 등의 부가요소를 설치하여야 하기 때문에, 하나의 전지를 구성하는데 소요되는 비용이 많이 드는 단점들 때문에 그 대체물질의 개발이 요구되어 왔다. 그리고, LiNiO_2 도 LiCoO_2 와 같이 과충전시 산소의 발생으로 폭발 위험성을 가지고 있으며, vent cap의 설치가 필요하고 재료의 합성이 어렵다는 단점을 가지고 있다. 그러나, LiMn_2O_4 는 과충전시 산소의 발생이 없고, 인체에 해로운 물질이 생기지 않을 뿐 아니라 상대적으로 풍부한 원소인 Mn의 가격이 저렴하기 때문에, LiCoO_2 의 대체 물질로서 많은 연구가 진행되고 있다.⁵⁻¹¹⁾

그러나, LiMn_2O_4 는 이론충전용량이 148 mAh/g으로 LiCoO_2 (274 mAh/g)에 비해 낮고 충방전시 싸이클 성능이 나쁘다는 단점을 가지고 있다.¹¹⁻¹⁵⁾ 싸이클 성능이 좋지 않은 이유는 충방전이 계속됨에 따라 정극에서의 리튬이온의 삽입으로 인하여 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 가 형성되어 정방정으로 상전이가 일어나기 때문인 것으로 알려져 있다.^{16,17)} 리튬의 삽입에 의하여 Mn이온의 평균 원자가가 3.5 이하로 떨어지고, 강한 Jahn-Teller 변형¹⁶⁻¹⁹⁾이 작용하여 결정구조가 입방정에서 정방정으로 변형되어 그 결과 더 이상의 탈·삽입이 어려워진다. 즉, 3가 Mn이온(스피넬에서)의 전자배열($t^3_2g \cdot e^1_g$, high spin)이 octahedron의 강한 신장으로 c/a 비율이 단위 세포당 16% 증가하고 그 증가로 인해 충방전이 반복되는 동안 정극의 구조적 평형을 유지할 수 없다. 또한 리튬 이 탈시 원자가가 다시 3.5로 돌아오면서 일어나는 Mn^{3+} ($3d^4$)의 원자가 구조에 있어서의 방전의 어려움으로 인하여 일정한 전류의 충전 및 방전을 위한 전압 유지가 어렵게 되기 때문에 충방전 용량의 급격한 감소를 가져오는 것으로 알려져 있다.^{17,18)} 이 문제점을 개선하기 위하여, 현재 두 가지 방법이 많이 연구되고 있다. 하나는 Mn을 다른 전이원소로 치환하여 Jahn-Teller 효과에 의한 결정구조 전이를 억제하는 것이고, 다른 하나는 소량의 Mn을 Li으로 치환($\text{Li}_{1-\delta}\text{Mn}_{2+\delta}\text{O}_4$)하거나 양이온 결핍스피넬(cation-deficient, $\text{Li}_{1-\delta}\text{Mn}_{2-2\delta}\text{O}_4$)을 형성하여 Mn 이온의 평균 원자가를 3.5 이상으로 유지하는 방법이 연구되고 있다.¹⁷⁻¹⁹⁾

또한 일반적으로 휴대용 기기의 전원용 이차전지는 그 사용 전압대에 따라 2 V대에서 5 V까지 그 용도(라디오, 카세트 플레이어, CD 플레이어, 조명, 전동, 휴대용 전화기, 노트북 PC, 캠코더, 휴대용 전열기 등)에 따라 요구되는 전압대가 다른데 일반적으로 LiMn_2O_4 의 경우 그 충방전 전압영역은 3 V~4 V 사이로 하며, 그 안정전압은 4 V 가까이에서 나타나고 그 용도는 휴대용 전화기, 노트북 PC, 캠코더 등의 전원으로 사용된다. 또한 순물질에서 특정 이온을 치환시키면, 즉 그것을 구성하는 이온의 종류나 정량비가 변화하면 그 안정전압대가 이동될 수 있다는 가능성이 보고되고

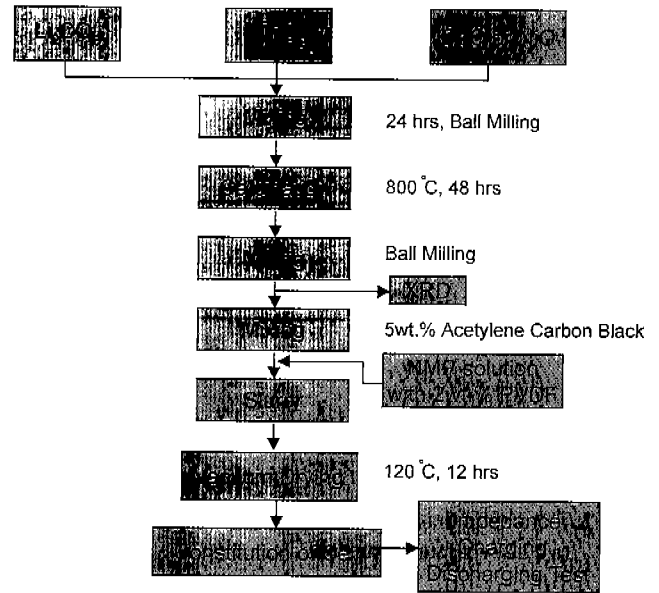


Fig. 1. Flow chart for the experimental procedure.

있다.^{9,20-22)}

따라서, 본 연구에서는 Mn을 Ni과 Co로 소량 치환한 $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{M}_\delta)_2\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \delta=0, 0.05, 0.1, 0.2$)를 고상반응법으로 합성하였으며 이와 같은 다른 전이금속의 치환으로 인한 안정전압대의 변화 영향을 알아보기 위하여 충방전 시험시 cut-off 전압을 2.5~4.4 V, 3.0~4.5 V, 3.5~4.5 V, 3.5~4.7 V의 네가지 전압범위로 하여서 치환재료의 안정전압대 변화의 유무와, 또한 순물질과의 용량 및 싸이클 성능 차이를 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 전극재료의 합성

본 연구에서 수행한 실험순서에 대한 개략적인 흐름도를 Fig. 1에 나타내었다. LiMn_2O_4 및 Co, Ni이 소량 치환된 $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Co}_\delta)_2\text{O}_4$ 과 $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Ni}_\delta)_2\text{O}_4$ 분말을 합성하기 위하여 출발 원료로 Li_2CO_3 (99.9%, Cerac), MnO_2 (99.9%, Cerac), CoO (99.95%, Cerac), NiO (99.95%, Cerac)를 사용하여 δ 가 각각 0, 0.05, 0.1, 0.2이 되도록 화학양론 조성비에 따라 칭량하였다. 그리고 알루미늄아 불을 사용하여 24시간 동안 불 밀링한 후, 공기분위기 800°C에서 48시간 동안 하소하였다.

2.2. 셀제작 및 충방전시험

본 연구에서의 정극 활물질의 합성방법은 한가지이지만 보다 다양하고 정밀한 활물질의 전기적 특성 측정을 위하여 그 전지의 제작은 두 가지 방법을 택하였다. 먼저 2.2.1. 분리형 전지구성으로는 본 연구에서 알고자 했던 cut-off 전압에 따른 충방전 특성의 변화를 실험적 차원의 전지 구성으

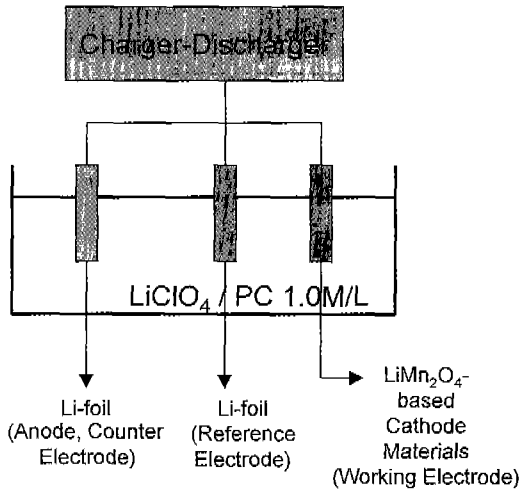


Fig. 2. Schematic diagram of half-cell for charging-discharging test as separated type cell.

로서 C/2의 속도로 각각 7회씩 측정하였고, 2.2.2 밀착형 전지구성으로는 그 충방전 특성을 보다 상업적인 차원의 half cell(양극활물질과 리튬금속) 및 full cell(양극활물질과 카본전극)의 전지 구성으로서 C/3의 속도로 각각 20회 이상 측정하였으며 EVS(Electrical Voltage Spectroscopy) 특성도 측정하였다.

2.2.1. 분리형 전지구성

충방전용 정극의 제조를 위하여 Li(Mn_{1-δ}M_δ)₂O₄(93 wt%)와 카본(5 wt%)의 혼합 분말을 2 wt% PVDF(Polyvinylidene Fluoride, Atochem)가 용해된 NMP(n-methyl-pyrrolidinone, 99%, Lancaster)용액에 분산시켜 슬러리로 만든 후, 1.5 cm²의 ex-met(SUS 316, 325 mesh)에 도포하여 진공내의 120°C에서 1시간 동안 건조시켜 전극을 제조하였다. 이 때 사용한 카본은 acetylenized carbon black(99.99%, Alfa)을 사용하였다. 충방전 실험은 Fig. 2과 같이 Li 금속 foil을 부극과 기준전극(reference electrode)으로 하는 반쪽 전지를 구성하여 전류밀도는 Li(Mn_{1-δ}M_δ)₂O₄의 경우 148 mAh/g을 기준으로, 2시간 step으로 측정하였다. 이 때, 부극(상대전극)과 기준전극 사이의 간격은 1.5 cm, 정극(작용전극)과 기준전극 사이의 간격은 1.0 cm로 하였다. 그리고, 충·방전특성은 Potentiostat/Galvanostat(EG&G Princeton Applied Research, Model 273A)를 사용하여 측정하였다.

2.2.2. 밀착형 전지구성

정극 재료는 86 wt% Li(Mn_{1-δ}M_δ)₂O₄, 9 wt% acetylenized carbon black, 5 wt% PVDF로 구성되었으며, 부극 재료는 half cell의 경우는 Li foil이, full cell의 경우는 94 wt%의 활물질인 carbon(MCMB 2028)과 6 wt% PVDF로 구성되었다. Polypropylene film과 1 M LiPF₆가 용해된 EC/DMC(1:1) 용액이 각각 분리막과 전해질로 사용되었다. 이들 활물질이 용해되어 있는 아세톤 용액에 집전체(ex-met)를 담그어 그 위에 도포시킨 후 프레스로 압착하였다. 위와

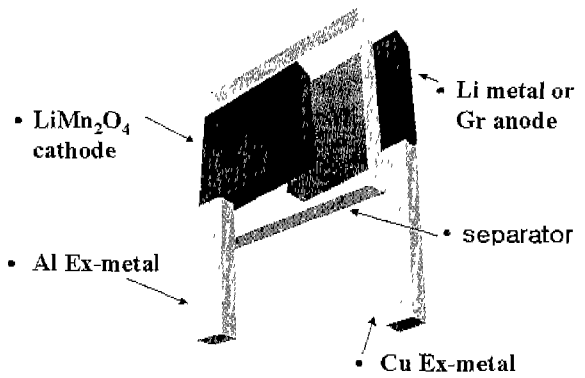


Fig. 3. Schematic diagram of half-cell or full-cell for charging-discharging test as compact type cell.

같이 제작한 정극/분리막/부극은 Fig. 3과 같이 blue bag 내에서 압착되어 밀봉되었다. 모든 작업은 dry room에서 이루어졌다. EVS 측정은 4.3 V과 3.0 V 사이에서 수행되었다. 충방전 시험을 위해서는 Won-A Tech., WBCS-3000을 사용하였으며 3-h step(C/3 rate)으로 전류를 가하여 3.0 V과 4.2 V 사이에서 50회 이상 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

충방전 시험은 앞의 실험방법에서 설명한 바와 같이 그 최적 작동전압대를 파악하여 본 논문에서 합성한 정극재료의 사용 범위를 알고자, 네가지의 다른 cut-off 전압하에서 시행하였다. 먼저, 기존의 소형 휴대 전화기의 용도로 많이 사용되어 왔던 리튬이온 전지의 전압대인 3~4 V를 포함하여 아래위로 좀 범위를 넓혀 2.5~4.4 V의 범위에서부터 시작하였다. Table 1과 Fig. 4는 cut-off 전압, 2.5~4.4 V 범위에서 측정된 여러가지 조성의 Li(Mn_{1-δ}M_δ)₂O₄ (M=Ni, Co, δ=0, 0.05, 0.1, 0.2)를 전극재료로 사용한 1차 충전과 방전 용량을 나타낸다. 리튬이온 이차전지의 정극 재료는 초기 충방전 용량이 그 전지의 전체 용량을 지배하는 것으로 알려져 있는 만큼, 그림에서 알 수 있는 바와 같이 그 용량이 높은 순서는 Li(Mn_{0.9}Co_{0.1})₂O₄, LiMn₂O₄, Li(Mn_{0.95}Co_{0.05})₂O₄

Table 1. First Charging-Discharging Capacities of Li(Mn_{1-δ}M_δ)₂O₄ between Cut-off Voltages from 2.5 to 4.4 V

Composition	Capacity	Charging Capacity (mAh/g)	Discharging Capacity (mAh/g)
LiMn ₂ O ₄	97.4	97.4	87.9
Li(Mn _{0.95} Co _{0.05}) ₂ O ₄	94.6	94.6	85.5
Li(Mn _{0.9} Co _{0.1}) ₂ O ₄	102.9	102.9	104.6
Li(Mn _{0.8} Co _{0.2}) ₂ O ₄	74.3	74.3	76.4
Li(Mn _{0.95} Ni _{0.05}) ₂ O ₄	94.2	94.2	72.6
Li(Mn _{0.9} Ni _{0.1}) ₂ O ₄	81.7	81.7	74.7
Li(Mn _{0.8} Ni _{0.2}) ₂ O ₄	54.1	54.1	60.7

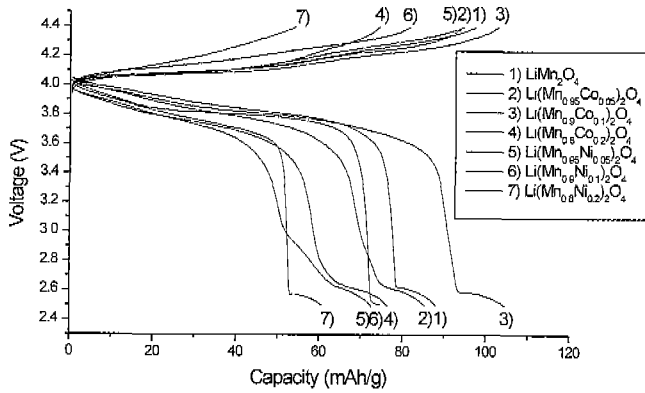


Fig. 4. First charging-discharging curve of $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{M}_\delta)_2\text{O}_4$ between cut-off voltages from 2.5 to 4.4 V.

로서 그 방전용량이 각각 104.6 mAh/g, 87.9 mAh/g, 85.5 mAh/g으로 나타났다.

치환 원소의 조성비에서는 Co와 Ni 둘 다 $\delta=0.1$ 인 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ 와 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_2\text{O}_4$ 에서 그 용량이 가장 높았다. 초기용량 중 충전용량에 있어서는 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ 와 순수한 LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_2\text{O}_4$ 의 순서로 그 용량이 높으며 그 충전용량의 차이가 크지 않지만 방전용량에 있어서는 그 차이가 커지며 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ 가 월등히 높다. 또한 예상했던 바와 같이 순물질이나 Ni로 치환한 재료 보다 Co로 치환한 재료의 사이클 성능이 뛰어난데, 그 이유는 선행연구²³⁾의 XRD 분석과 SEM 관찰에서 알 수 있었던 듯이 순물질의 경우 충방전이 일어나는 동안 결정성의 부너짐으로 인한 변형의 영향이 크며, Ni 치환 물질의 경우에는 고용량의 한계로 인해 결정성 면에서 순물질보다도 떨어져 그 성능이 가장 안 좋게 나타나는 것으로 생각된다. 또한 순수한 LiMn_2O_4 나 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$, $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_2\text{O}_4$ 의 용량이 일반적인 데이터 보다 전체적으로 작게 측정되었는데, 그 이유는 먼저 위 전압의 범위는 이 재료의 적절한 작동전압의 범위가 아니며, 다음으로는 본 충방전 시험 장비의 실험 지원한계로 인한 cut-off 전압인 2.5 V와 4.4 V에서의 정전압 유지시간의 부족 때문에 Li이온이 정극과 부극 내로 완전히 확산되지 못하고 표면상에서 리튬의 왕복으로 인해 리튬층이 보다 두터워진데 그 이유가 있다고 생각한다.²⁴⁻²⁷⁾ 그러나 이어지는 cut-off 전압의 변화 실험에서의 적정 작동전압범위의 설정에서는 그 용량이 상당히 증가하였으며, 또 그 cut-off 전압에서 정전압 유지를 지원해준다면 보다 월등한 용량의 향상이 있을 것으로 기대된다.

모든 전지용 전극 재료는 그 전압범위 특성에 따라서 제품의 용도가 정해진다. 따라서 다음은 이 재료의 적정 작동전압범위를 조사하기 위해 cut-off 전압 변화에 따른 충방전 시험을 수행하였다. Fig. 5의 (a), (b), (c)는 각각 cut-off 전압 3.0~4.5 V에서의 LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ 와 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_2\text{O}_4$ 의 총 7회 충방전 시험 결과이다. 또 Fig. 6

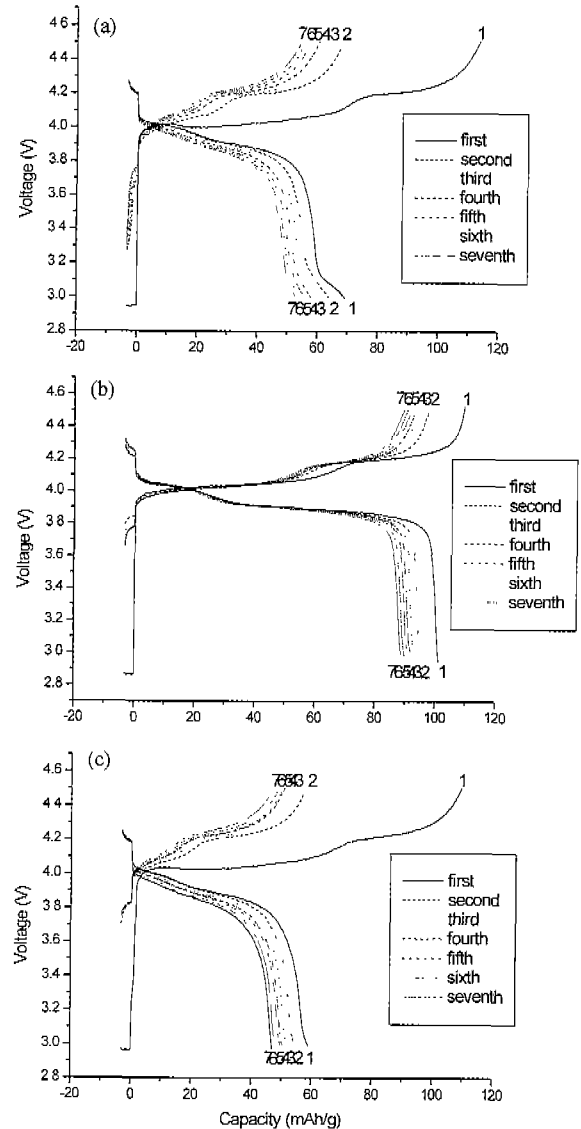


Fig. 5. Charging-discharging curve for (a) LiMn_2O_4 , (b) $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ and (c) $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_2\text{O}_4$ between cut-off voltages from 3.0 to 4.5 V.

의 (a)와 (b)는 각각 cut-off 전압 3.5~4.5 V에서의 LiMn_2O_4 와 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ 의 총 7회 충방전 시험 결과이며, Fig. 7의 (a)와 (b)는 각각 cut-off 전압 3.5~4.7 V에서의 LiMn_2O_4 와 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ 의 총 7회 충방전 시험 결과이다.

Fig. 5부터 Fig. 7까지의 그래프에서 보이는 바와 같이 순물질이나 Ni로 치환한 재료 보다 Co로 치환한 재료의 사이클 성능이 뛰어나다. 또한 Fig. 4에서 나타난 바와 같이 방전용량에 있어서 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ 가 월등히 높다. 그리고 cut-off 전압에 따른 충방전 용량과 사이클 성능에 있어서 순수한 LiMn_2O_4 와 그 치환 물질 모두 최적 전압영역이 존재하며 본 연구에서 실험한 바로는 그 최적 전압영역은

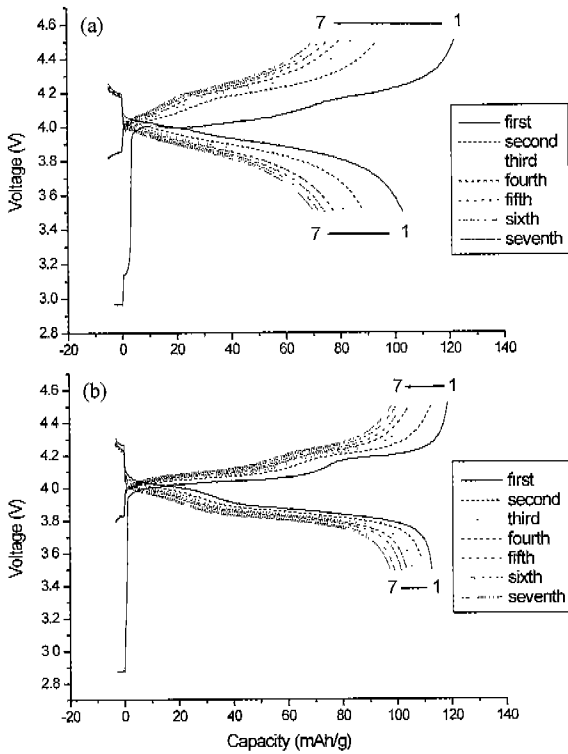


Fig. 6. Charging-discharging curve for (a) LiMn_2O_4 and (b) $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ between cut-off voltages from 3.5 to 4.5 V.

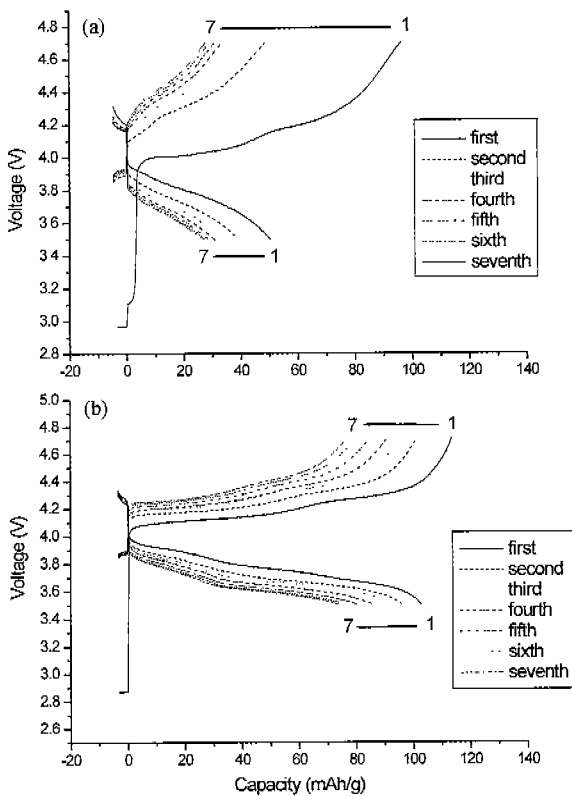


Fig. 7. Charging-discharging curve for (a) LiMn_2O_4 and (b) $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ between cut-off voltages from 3.5 to 4.7 V.

3.5 V에서 4.5 V 사이인 것으로 판단된다. 보통 안정성이 확보되는 한 높은 전압 영역에서의 충방전 용량과 사이클 성능이 우수해지는 이유는 Li의 탈·삽입이 잘 될 수 있는 안정 전압에서의 안정전압유지에 그 사용 전압의 크기가 구동력으로 작용되나 어떠한 전압 이상에서는 오히려 과충전을 일으켜 LiMn_2O_4 가 2MnO_2 로서 그 결정성이 무너지기 시작하며 또한 너무 낮은 전압하에서는 그 전류의 구동력이 약해지며 또한 과방전 시 과다한 리튬이온의 삽입으로 인해 Mn의 산화가 3.5이하로 떨어져 역시 결정성을 잃게 되기 때문인 것으로 생각된다.²⁸⁾ 이 결과는 뒤에 언급될 EVS 측정 결과와도 연관된다.

Cut-off 전압을 3.0 V에서 4.5 V로 하였을 때인 Fig. 5에서 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ 와 LiMn_2O_4 의 초기 충전용량과 초기 방전용량은 각각 108, 113 mAh/g과 102, 65 mAh/g이었으며, cut-off 전압을 3.5 V에서 4.5 V로 하였을 때인 Fig. 6에서 그 용량이 가장 높아 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ 의 적정 사용 전압범위는 3.5 V에서 4.5 V라는 것을 알 수 있으며 이때의 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ 와 LiMn_2O_4 의 초기 충전용량과 초기 방전용량은 각각 118, 119 mAh/g과 114, 104 mAh/g이었다.

위의 Co 치환 재료의 용량 및 사이클 성능은 기존의 습식 방법 및 여러 가지 합성방법으로 제작한 LiMn_2O_4 계 리튬이온 이차전지용 정극재료의 용량 및 사이클 성능보다 우수하거나 그에 상당한 결과로 생각된다.^{7,17,24,29,30,31)} 또한 충전시 전위 평탄영역(potential plateau)은 4.05 V에서 4.20 V 사이에서 나타났으며, 방전시에는 4.05 V에서 3.85 V 사이에서 나타났다. 충전과 방전시 전위평탄영역인 4.05 V는 일반적인 리튬망간전지의 평탄영역과 일치하며 충전과 방전시 평탄전위 사이가 거의 대칭적이며 안정한 것임을 알 수 있다.

Fig. 8과 Fig. 9는 cut-off 전압을 3.0 V에서 4.2 V로 하여 충방전 실험을 하였을 때 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ 의 밀착형 전지구성에 의해 각각 제작된 half cell(정극/Li metal)과

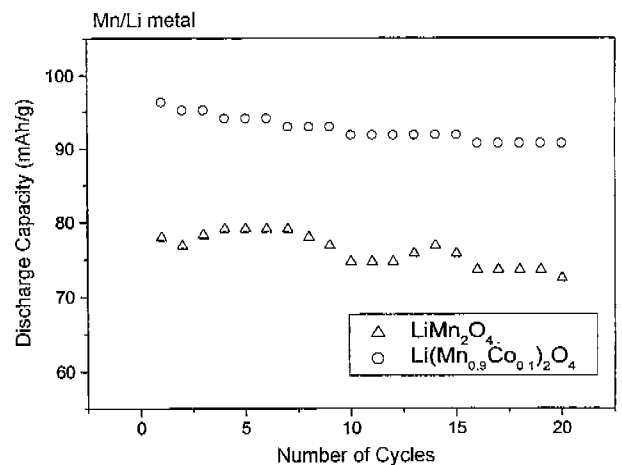


Fig. 8. Discharge capacity curve for LiMn_2O_4 and $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ between cut-off voltages from 3.0 to 4.2 V (half cell as compact type cell).

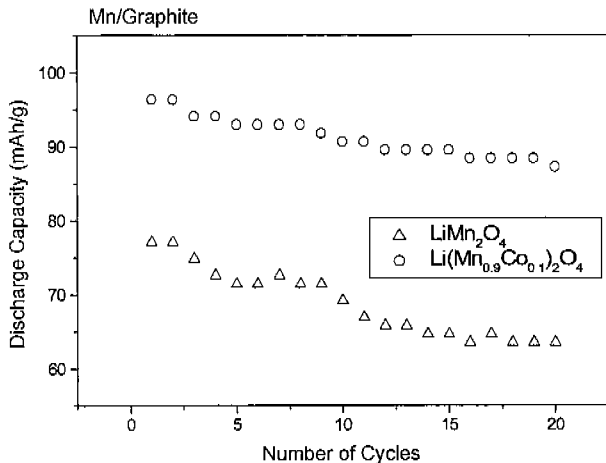


Fig. 9. Discharge capacity curve for LiMn_2O_4 and $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ between cut-off voltages from 3.0 to 4.2 V (full cell as compact type cell).

full cell(정극/carbon)의 1회부터 20회까지의 방전 용량을 나타낸다. 이 밀착형 전지구성은 그 제작에 있어서 분리형 전지구성에서의 셀구성(부극과 전해질 및 분리막)과의 차이로 인하여 분리형 전지구성에 의해 제작된 셀의 측정된 결과와는 다소 차이가 있지만 실험적이 아닌 대단히 상업적인 상태의 공정에 있어서도 그 사이클 특성이 대단히 우수함을 보이고 있다. 초기 방전 용량은 LiMn_2O_4 와 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ 이 각각 80, 96 mAh/g을 보이며, 순수한 LiMn_2O_4 의 불안정한 방전용량의 변화나 낮은 방전용량에 비하여 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ 의 사이클 성능이 월등히 높음을 알 수 있다.

Fig. 10은 밀착형 전지구성에 의해 제작된 full cell(정극/carbon)의 EVS(Electrochemical voltage spectroscopy) 결과를 나타낸다. 그림에서 나타난 바와 같이, $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ 의 충전 사이클은 3.88 V와 4.045 V에서 peak를 보이나, 방전 시에는 4.0 V와 3.815 V에서 peak가 나타난다. 이것은 앞에서 증명되었던, 본 재료의 적정 사용전압영역이 3.5~4.5 V라는 결과와 일치한다. 또한 충전시는 보다 높은 전압에서 안정하고 방전시는 보다 낮은 전압에서 안정하다는 바람직한 결과이며, Mn을 Co로 치환한 양이 Li 이온이 탈·삽입되어 안정화된 이온의 양과 일치한다는 것을 의미한다. 그리고 $\text{Li}(\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{O}_4$ 은 순수한 LiMn_2O_4 보다 구조적으로 더 안정하고 Li 이온의 확산이 쉽다는 것을 의미하기도 한다. 결과적으로, Co로 치환된 재료인 $\text{Li}(\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{O}_4$ 은 순수한 LiMn_2O_4 보다 그 사이클 특성에서도 우수할 것이라는 점 또한 뒷받침 해준다.³²⁾

4. 결 론

Mn을 다른 전이 금속인 Co와 Ni로 치환하는 방법을 이용하여 이차전지 정극 재료인 $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{M}_\delta)_2\text{O}_4$ (M=Ni, Co,

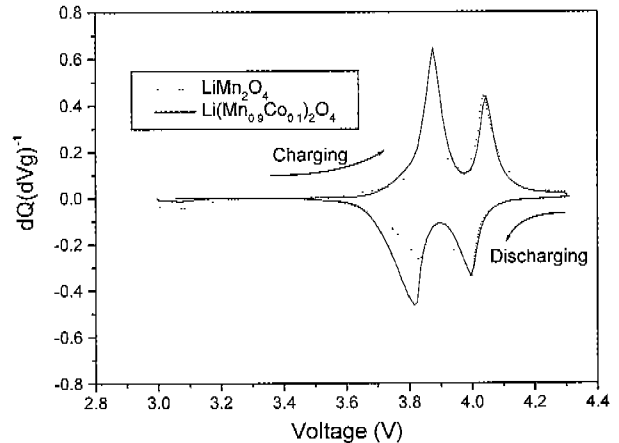


Fig. 10. Electrical voltage spectroscopy curves of LiMn_2O_4 and $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ between cut-off voltages from 3.0 to 4.3 V (full cell as compact type cell).

$\delta=0, 0.05, 0.1, 0.2$)를 고상 반응법으로 800°C에서 48시간 동안 합성하였다.

충방전 실험 결과, $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{M}_\delta)_2\text{O}_4$ 의 용량은 각각 Co와 Ni의 $\delta=0.1$ 에서 최대를 보였다. 순물질에서의 Mn을 그것보다 넓은 범위의 원자가에서 안정할 수 있는 Co로 치환함에 따라 충방전 시에 보다 결정학적, 정전기적 용력을 줄여줌으로서 안정한 결정성의 확보에 따르는 표면에서의 리튬 금속층의 감소로 인하여 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ 는 순수한 LiMn_2O_4 보다 더 높은 용량과 우수한 사이클 성능을 보였다.

$\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ 와 LiMn_2O_4 의 충방전 용량과 사이클 성능은 그것의 안정 충방전 전압인 3.8 V와 4.1 V를 포함하는 영역인 3.5~4.5 V의 cut-off 전압에서 가장 좋았다.

상업적 단위의 full cell에서도 같은 경향이 나타났으며 상대적으로 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ 는 대단히 우수한 사이클 성능을 보였으며 EVS 분석에서도 위의 결과를 입증하였다. 즉, Co 치환 정극 재료가 순수한 LiMn_2O_4 보다 더 넓고 뚜렷한 안정전압영역(평탄전압영역)을 보였다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 한국과학재단 특정기초 연구비(과제 번호: 97-03-00-05-01-3)로 수행되었으며 이에 감사드리며, 충방전 시험에 도움을 주신 산업기술시험원 재료평가팀 임우식 박사님께 감사드립니다.

REFERENCES

1. V. Manev, A. Momchilov and A. Kozawa, "Synthesis of LiMn_2O_4 for Rechargeable Lithium-ion Battery," *Progress in Batteries & Battery Materials*, **14**, 102-124 (1995).
2. Y. Gao and J. R. Dahn, "Synthesis and Characterization of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ for Li-ion Battery Applications," *J. Electro-*

- chem. Soc.*, **143**(1), 100-114 (1996).
3. K. A. Striebel, C. Z. Deng, S. J. Wen and E. J. Cairns, "Electrochemical Behavior of LiMn_2O_4 and LiCoO_2 Thin Films Produced with Pulsed Laser Deposition," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(6), 1821-1827 (1996).
 4. N. Kumagai, T. Fujiwara, K. Tanno and T. Horiba, "Physical and Electrochemical Characterization of Quaternary Li-Mn-V-O Spinel as Positive Materials for Rechargeable Lithium Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(3), 1007-1013 (1996).
 5. M. M. Thackeray, "Structural Considerations of Layered and Spinel Lithiated Oxides for Lithium Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(8), 2558-2563 (1995).
 6. L. Guohua, H. Ikuta, T. Uchida and M. Wakihara, "The Spinel Phases $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($M=\text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}$) as the Cathode for Rechargeable Lithium Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(1), 178-182 (1996).
 7. S. Bach, J. P. Pereira-Ramos and N. Baffier, "Rechargeable 3 V Li Cells Using Hydrated Lamellar Manganese Oxide," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(11), 3429-3434 (1996).
 8. A. Yamada, K. Miura, K. Hinokuma and M. Tanaka, "Synthesis and Structural Aspects of LiMn_2O_4 as a Cathode for Rechargeable Lithium Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(7), 2149-2156 (1995).
 9. Y. Xia and M. Yoshio, "An Investigation of Lithium Ion Insertion into Spinel Structure Li-Mn-O Compounds," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(3), 825-833 (1996).
 10. S. Bach, J. P. Pereira-Ramos and N. Baffier, "A New MnO_2 Tunnel Related Phases as Host Lattice for Li Intercalation," *Solid State Ionics*, **80**, 151-158 (1995).
 11. L. Chen, X. Huang, E. Kelder and J. Schoonman, "Diffusion Enhancement in $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$," *Solid State Ionics*, **76**, 91-96 (1995).
 12. J. Barker, R. Koksang and M. Y. Saidi, "Lithium Insertion in Manganese Oxides: A Model Lithium Ion System," *Solid State Ionics*, **82**, 143-151 (1995).
 13. Y. Gao and J. R. Dahn, "The High Temperature Phase Diagram of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ and Its Implications," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(6), 1783-1788 (1996).
 14. J. B. Soupart and J. C. Rousche, "Orthorhombic LiMnO_2 as a High Capacity Cathode for Li-Ion Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(9), 2906-2910 (1995).
 15. R. J. Gummow and M. M. Thackeray, "An Investigation of Spinel Related and Orthorhombic LiMnO_2 Cathodes for Rechargeable Lithium Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **141**(5), 1178-1182 (1994).
 16. K. Amine, H. Tukamoto, H. Yasuda and Y. Fujita, "A New Three-volt Spinel $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ for Secondary Lithium Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(4), 1607-1613 (1996).
 17. W. Liu, K. Kowal and G. C. Farrington, "Electrochemical Characteristics of Spinel Phase LiMn_2O_4 -based Cathode Materials Prepared by Pechini Process," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(11), 3590-3596 (1996).
 18. G. Pistoia, A. Antonini and D. Zane, "Synthesis of LiMnO_2 and Its Characterization as a Cathode for Rechargeable Li Cells," *Solid State Ionics*, **78**, 115-122 (1995).
 19. 오용주, 유광수, "리튬 이온 이차전지 Cathode용 $\text{Li}(\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_4$ 의 전기적 특성," *요업학회지*, **35**(9), 995-1001 (1998).
 20. K. Amine, H. Tukamoto, H. Yasuda and Y. Fujita, "Preparation and Electrochemical Investigation of $\text{LiMn}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ (Me: Ni, Fe, and $x=0.5, 1$) Cathode Materials for Secondary Lithium Batteries," *J. Power Sources*, **68**, 604-608 (1997).
 21. P. Strobel, M. Anne, Y. Chabre, M. R. Palacin, L. Seguin, G. Vaughan, G. Amatucci and J. M. Tarason, "Characteristics of the 4 V Plateau in $\text{LiMn}_2(\text{O}_{4-x}\text{F}_x)$ Studied by in Situ Synchrotron X-ray Diffraction," *J. Power Sources*, **81-82**, 458-462 (1997).
 22. D. Aurbach, M. D. Levi, E. Levi, H. Teller, B. Markovsky and G. Salitra, "Common Electroanalytical Behavior of Li Intercalation Processes into Graphite and Transition Metal Oxides," *J. Electrochem. Soc.*, **145**(9), 3024-3034 (1998).
 23. 박재홍, 김정식, 유광수, "전이금속 치환 리튬이온 이차전지 $\text{Li}(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_4$ 의 전기적 특성," *한국세라믹학회지*, **37**(5), 466-472 (2000).
 24. W. Yang, G. Zhang, S. Lu, J. Xie and Q. Liu, "Electrochemical Studies of $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ by Using Powder Micro-electrode," *Solid State Ionics*, **121**, 85-89 (1999).
 25. S. Takai, M. Kamata, S. Fujine, K. Yoneda and K. Kanda, "Diffusion Coefficient Measurement of Lithium Ion in Sintered $\text{Li}_{1.35}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ by Means of Neutron Radiography," *Solid State Ionics*, **123**, 165-172 (1999).
 26. S-I. Pyun, "Lithium Intercalation into Plasma-enhanced-Chemical-vapour-deposited Carbon Film Electrode," *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **2**(1), 38-45 (1999).
 27. T. Tsumura, A. Shimizu and M. Inagaki, "Lithium Extraction/Insertion from LiMn_2O_4 -effect of Crystallinity," *Solid State Ionics*, **90**, 197-200 (1996).
 28. C-H. Doh, in: 1st Symposium on the Lithium Secondary Batteries, Ed. Center for Interface Sci. & Eng. of Materials. Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejeon, Korea, 13 (1997).
 29. W. Yang, Q. Liu, W. Qiu, S. Lu and L. Yang, "A Critical Acid Method to Prepare LiMn_2O_4 for Lithium-ion Batteries," *Solid State Ionics*, **121**, 79-84 (1999).
 30. Y. K. Choi and B. H. Kim, "Synthesis of LiMn_2O_4 Cathode Materials by Emulsion Method and Its Electrochemical Properties," *Kor. J. Ceram.*, **5**(3), 250-254 (1999).
 31. J. Cho, J. Guan and M. Liu, "Electrochemical Properties of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ Composite Electrode in Cells Based on Glass-Polymer Composite Electrolytes," *Solid State Ionics*, **95**, 289-294 (1997).
 32. M. Wohlfahrt-Mehrens, A. Butz, R. Oesten, G. Arnold, R. P. Hemmer and R. A. Huggins, "The Influence of Doping on the Operation of Lithium Manganese Oxide Spinel," *J. Power Sources*, **68**, 582-585 (1997).