

전이금속 치환 리튬이온 이차전지 정극 $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{M}_\delta)_2\text{O}_4$ 의 전기적 특성

박재홍 · 김정식 · 유광수
서울시립대학교 재료공학과
(2000년 3월 2일 접수)

Electrical Characteristics of Cathode $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{M}_\delta)_2\text{O}_4$ Substituted by Transition Metals in Li-Ion Secondary Batteries

Jae Hong Park, Jung-Sik Kim and Kwang Soo Yoo

Department of Materials Science and Engineering,
The University of Seoul, Seoul 130-743, Korea
(Received March 2, 2000)

초 록

리튬망간계 리튬이온 이차전지의 정극 재료에 대한 연구로서, Mn을 다른 전이 금속인 Co와 Ni로 소량 치환시킨 $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{M}_\delta)_2\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \delta=0, 0.05, 0.1, 0.2$)를 고상 반응법으로 합성하였다. Co가 치환되었을 경우에는 $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Co}_\delta)_2\text{O}_4$ 에서는 어떠한 2차상도 나타나지 않았으나, Ni이 치환되었을 때는 δ 가 0.2 이상에서 NiO의 2차상이 형성되어 완전고용이 일어나지 않았다. 충전-방전 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. 또한 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ 와 LiMn_2O_4 의 초기 충전용량과 초기 방전용량은 각각 108, 113 mAh/g과 102, 65 mAh/g이었으며 따라서 Co로 치환함에 따라 입자와 입계의 저항이 감소하고 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.

ABSTRACT

As cathode materials of LiMn_2O_4 -based lithium-ion secondary batteries, $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{M}_\delta)_2\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Ni}$ and $\text{Co}, \delta=0, 0.05, 0.1, \text{ and } 0.2$) materials which Co and Ni are substituted for Mn, were synthesized by the solid state reaction at 800°C for 48 hours. No second phases were formed in $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Co}_\delta)_2\text{O}_4$ system with substitution of Co. However, substitution of Ni caused to form a second phase of NiO when its composition exceeded over 0.2 of δ in $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Ni}_\delta)_2\text{O}_4$. As the results of charging-discharging test, the maximum capacity of $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{M}_\delta)_2\text{O}_4$ appeared in $\delta=0.1$ for both Co and Ni. Also, $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Co}_\delta)_2\text{O}_4$ electrode showed higher capacity and better cycle performance than LiMn_2O_4 .

Key word : 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 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$), LiMn_2O_4),^{2,4)} 부극(carbon), 전해질(리튬을 함유한 유기물 또는 고분자), separator(다공성 고분자), safety device(PTC, 과충전 회로 등)로 구성되어 있다. 그 종류는 사용되는 전해질의 종류에 따라 구분하며, 전해질이 액체일 경우에 리튬이온 이차전지, 고분자일 경우에 리튬 폴리머 이

차전지로 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 Sony Energetic Inc가 1992년에 최초로 상용화한 리튬이온 이차전지의 정극 물질로 Co가 희토류금속으로 가격이 비쌌뿐 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 사이클 성능이 나쁘다는 단점을 가지고 있다.¹¹⁻¹⁵⁾ 사이클 성능이 좋지 않은 이유는 충방전이 계속됨에 따라 정극에서의 리튬이온의 삽입으로 인하여 LiMn_2O_4 가 형성되어 정방정으로 상전이가 일어나기 때문인 것으로 알려져 있다.^{16,17)} 리튬의 삽입에 의하여 Mn이온의 평균 원자수가 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 배열($t^2g \cdot e^1g$, high spin)이 octahedron의 강한 긴장으로 c/a 비율이 단위세포당 16% 증가하고 그 증가로 인해 충방전이 반복되는 동안 정극의 구조적 평형을 유지할 수 없다. 또한 리튬 이탈시 원자수가 다시 3.5로 돌아오면서 일어나는 $\text{Mn}^{3+}(3d^4)$ 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-Teller효과에 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, $\text{Li}_{1-\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_4$)을 형성하여 Mn 이온의 평균 원자수를 3.5 이상으로 유지하는 방법이 연구되고 있다.¹⁷⁻¹⁹⁾

따라서, 본 연구에서는 Mn을 Ni과 Co로 소량 치환한 $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{M}_\delta)_2\text{O}_4$ ($M=\text{Ni}, \text{Co}, \delta=0, 0.05, 0.1, 0.2$)를 고상반응법으로 합성하였으며 X-선회절(XRD) 분석을 통하여 합성상태를 확인하고 Impedance Analyzer를 이용한 임피던스 측정, 그리고 충방전 실험을 통하여 충방전 용량 및 사이클 성능 등의 전기적 특성을 측정·평가하였고, 주사전자현미경(SEM) 관찰을 통하여 그 미세구조와 전기적인 특성과의 상관성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 정극재료의 합성

리튬이온 이차전지의 정극재료인 LiMn_2O_4 를 합성하는 방법에는 수열합성법,^{7,20-23)} Pechini process,¹⁷⁾ 침전법,²⁴⁾ 증발법²⁴⁾ 등이 있으나, 본 연구에서의 정극재료인 $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{M}_\delta)_2\text{O}_4$ ($M=\text{Mn}, \text{Co}$ and Ni)의 제조 공정으로서는 고상 합성법을 택하였는데, 일반적으로 고상 합성법이 분말의 입도크기가 습식법에 비해 크며, 따라서 분말을 이용해 도포한 정극의 밀도 또한 작아서 그 충방전 용량 및 사이클 성능이 낮다.²⁰⁻²²⁾ 그러나 합성 및 정극 제작 방법이 용이하여 그

비용 및 제작시간의 절약이 크기 때문에 산업응용에 있어서의 경제성 및 경쟁력이 우월한 이점을 갖고 있다. 본 연구에서는 고상 합성법으로 리튬망간계 정극재료를 합성하였으며, Co와 Ni을 첨가시킴으로서 충전용량과 사이클 성능을 향상시키고자 하였다.

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 알루미늄 불을 사용하여 24시간 동안 불밀링한 후, 공기분위기 800°C에서 48시간 동안 하소하였다.

Table 1에 LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$, $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_2\text{O}_4$ 의 평균입도와 비표면적을 나타내었다. 입도분포와 BET 분석결과, 전체적으로 평균 입자크기는 약 100 μm 전후이고, 비표면적은 0.60~0.70 m^2/g 이었다.

2.2. 셀제작 및 특성측정

합성된 분말의 상분석은 X-ray diffractometer (XRD, Seifert 3000)로 하였으며 $\text{CuK}\alpha$ X-ray를 이용하여 2 θ 값, 10~80°까지 분석을 행하였다.

충방전용 정극의 제조를 위하여 $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{M}_\delta)_2\text{O}_4$ (93 wt%)와 카본(5 wt%)의 혼합 분말을 2 wt% PVDF(Atochem)가 용해된 NMP(n-methyl-pyrrolidinone, 99%, Lancaster)용액에 분산시켜 슬러리로 만든 후, 1.5 cm^2 의 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. 2와 같이 Li 금속 foil을 부극과 기준전

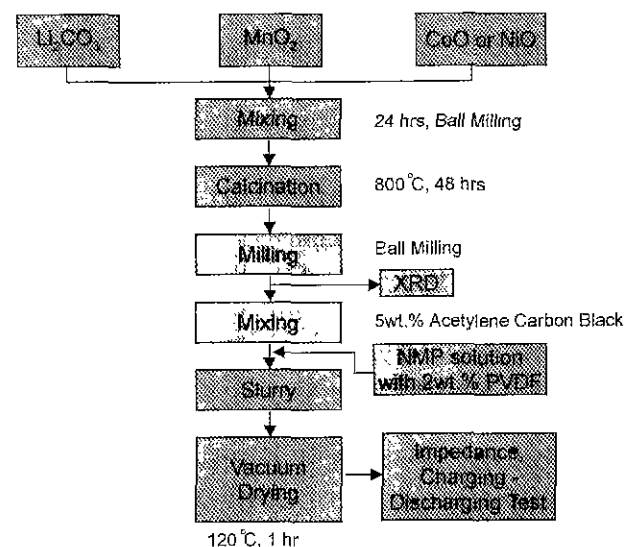


Fig. 1. Flow chart for the experimental procedure.

Table 1. Average Particle Size and Specific Surface Area of LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ and $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_2\text{O}_4$

	Average particle size	Specific surface area
LiMn_2O_4	107.89 μm	0.66 m^2/g
$\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$	109.99 μm	0.70 m^2/g
$\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_2\text{O}_4$	73.34 μm	0.60 m^2/g

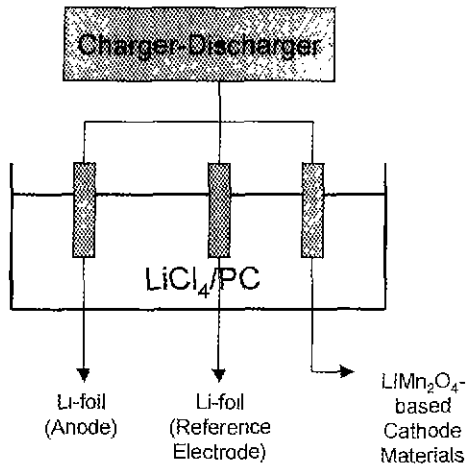


Fig. 2. Schematic diagram of half-cell for charging-discharging test.

극(reference electrode)으로 하는 반쪽 전지를 구성하여 2시간 step으로 측정하였다. 이 때, 부극과 기준전극 사이의 간격은 1.5 cm, 정극과 기준전극 사이의 간격은 1.0 cm로 하였다. 임피던스 분석은 Impedance Analyzer(1260A, Solartron)를 이용하여 2 MHz에서 0.01 Hz의 대역 사이에서 수행하였다. 임피던스 측정용 샘플은 충방전 시험을 한 정극 시편을 사용하였다. 기타 분말의 영상은 SEM(JSM 5800)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분말물성분석

Fig. 3과 4는 800°C에서 48시간 동안 유지시켜 LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Co}_\delta)_2\text{O}_4$ 와 $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Ni}_\delta)_2\text{O}_4$ 를 합성한 분말들의 XRD 패턴이다. 순수한 LiMn_2O_4 의 경우, (111), (311), (222), (400), (511), (440)과 (511)면의 회절피크가 각각 나타났다. Co로 치환한 샘플은 $\delta=0, 0.05, 0.1, 0.2$ 의 재료에서 모두 순수한 LiMn_2O_4 와 같은 패턴으로 그 peak가 일치하고 있어서 위 조성비 내에서는 모두 완전히 치환되었음을 알 수 있다. 그러나 Ni로 치환한 샘플은 $\delta=0, 0.05, 0.1$ 의 재료에서는 Co 치환시와 같이 순수한 LiMn_2O_4 와 peak가 일치하나, $\delta=0.2$ 에서는 NiO의 (101), (012)과 (110)면에 해당되는 peak가 나타나고 있다. 따라서 이것은 Ni의 조성비가 증가함에 따라서 Ni이 Mn을 완전히 치환하지 못함을

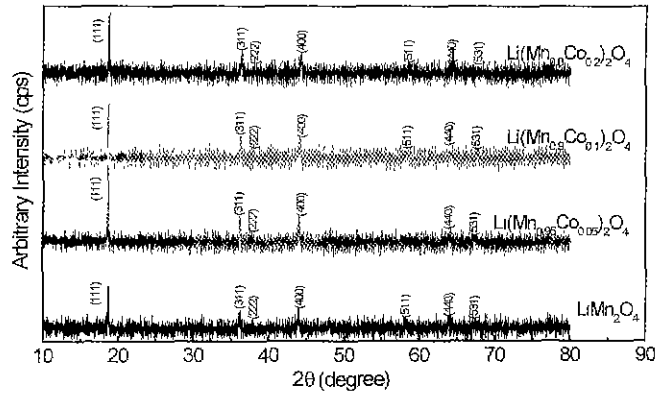


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Co}_\delta)_2\text{O}_4$.

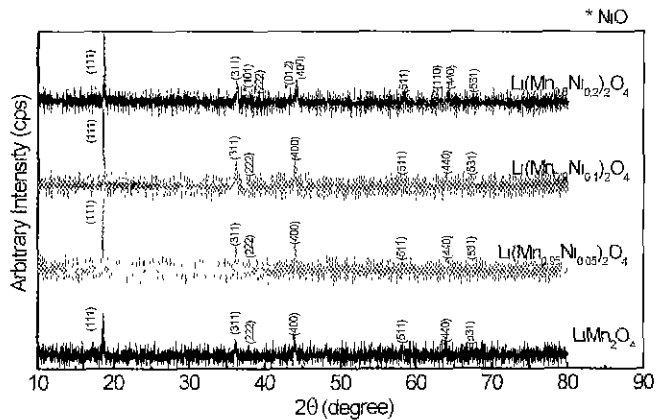


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Ni}_\delta)_2\text{O}_4$.

의미한다. 그 이유는 Co가 Ni보다 Mn의 원자 반경에 더 가까우며, 또한 Co와 Ni이 spinel 구조의 octahedral site를 차지하고 있는 Mn이온을 치환할 경우 $\text{Mn}^{3.5+}$ 에 가까운 원자가를 지닐 수 있는 $\text{Co}^{3+}(3d^6)$ 가 $\text{Ni}^{3+}(3d^7)$ 보다 정전기적으로 안정하기 때문이다.⁶⁾ 즉, $\text{Co}(3d^7 4s^2)$ 원자와 $\text{Ni}(3d^8 4s^2)$ 원자의 이온화 경향을 비교해보면 상온 상압에서 Ni의 산화물이 $\text{Ni}^{+3}\text{O}^{2-}_3$ 보다는 $\text{Ni}^{+2}\text{O}^{2-}_2$ 로 또 Co의 산화물이 $\text{Co}^{+2}\text{O}^{2-}_2$ 보다는 $\text{Co}^{+3}\text{O}^{2-}_3$ 로 존재하려고 하는 것과 같이, 산화물에서 Co가 Ni보다 Mn의 이온가인 +3.5로 되려는 경향이 크기 때문이라고 생각한다. 이것은 또한 뒤에 나오는 충방전 용량 및 싸이클 성능에서의 Jahn-Teller distortion 효과와도 연관된다.

Fig. 5는 LiMn_2O_4 와 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ 의 충방전 실험전, 1회 충전후, 1회 충방전후 및 7회 충방전후의 각 정극시편 표면의 SEM사진이다. 순수한 LiMn_2O_4 와 같이 $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Co}_\delta)_2\text{O}_4$ 또한 Mn 대신 Co가 잘 치환되었다. 따라서, 사진에서 보는 바와 같이 최초 제작한 시편에서는 (A)와 (E) 둘 다 결정화된 분말 입자들을 볼 수 있다. 그러나 충전 실험으로 인한 리튬 삽입으로 인하여 각 시편의 1회 충전후인 (B)와 (F)에서는 약한 결정성을 가진 Li 이온이 정극의

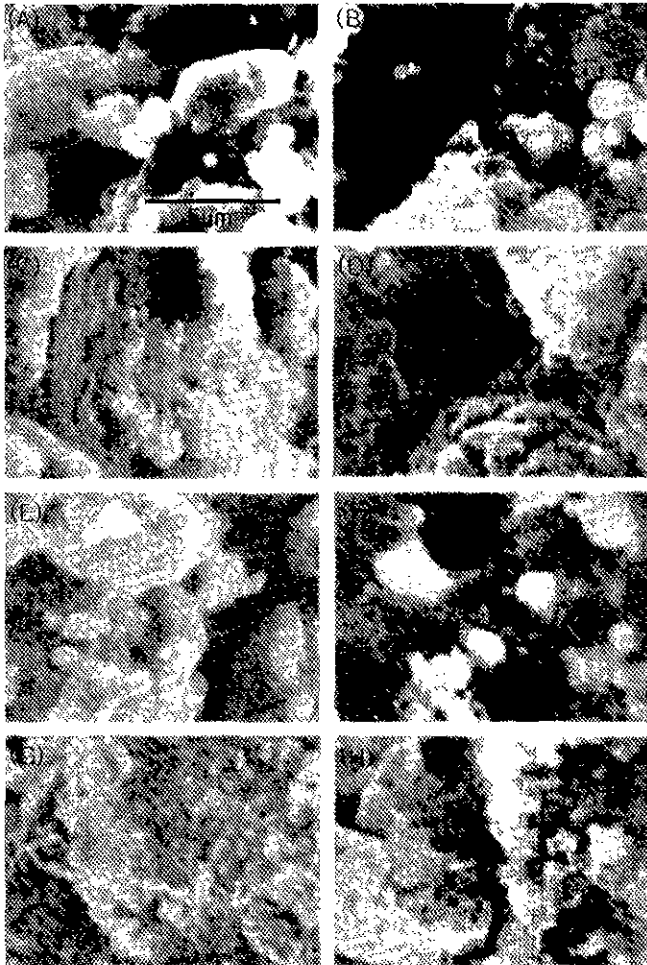


Fig. 5. Scanning electron micrographs of electrode surface for LiMn_2O_4 (A~D), and $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ (E~H). (A) and (E): no charging, (B) and (F): after 1st charging. (C) and (G): after 1st charging & discharging and (D) and (H): after 7th charging & discharging.

결정으로부터 완전히 이탈해 나가지 못하고 그 표면에 금속 층을 생성하기 시작하는 것을 볼 수 있다. 또, 1회 충방전 후의 시편 사진인 (C)와 (G)에서는 리튬의 삽입이 일어나면서 표면 층에 쌓였던 Li 금속층과 만나 다시 석출되는 현상이 나타나고 있다. 즉, 부극으로부터 이탈해 나온 리튬이온이 정극에 삽입되면서 그 중의 일부가 표면 층에 형성된 Li 수지상(dendrite) 층에 걸려 재 석출됨에 따라 각각 정극 표면의 Li층이 더욱 두꺼워진 것을 볼 수 있는데, 이러한 Li층은 정극과 부극내로의 Li이온의 확산을 방해하며 정극의 표면만으로는 왕복을 되풀이하면서 더 이상의 충방전에 제대로 기여하지 못하는 소위 dead metal로 되어간다고 판단된다.^{25,26} 또한, 7회 충방전 실험 후의 시편 사진인 (D)와 (H)에서는 그 결정표면을 찾아보기 힘들 정도의 금속 Li층이 덮고 있는 것을 볼 수 있다. 이 결과에서는 순수한 LiMn_2O_4 표면의 Li층이 $\text{Li}(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{O}_4$ 표면의 Li층 보다

훨씬 더 많이 쌓여 있음을 볼 수 있는데, 이것은 Li의 탈삽입이 순수한 LiMn_2O_4 에서 보다 $\text{Li}(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{O}_4$ 에서 더 원활하기 때문으로 보여진다. 이 현상은 처음에 예상했던 바와 같이 리튬의 삽입에 의하여 Mn이온의 평균 원자수가 3.5 이하로 떨어지고, 강한 Jahn-Teller 변형이 작용하여 결정구조가 입방정에서 정방정으로 변형되어 더 이상의 탈삽입이 어려워지며, 또한 리튬 이탈시 원자수가 다시 3.5로 돌아오는데 대한 $\text{Mn}^{3+}(3d^4)$ 원자가 구조로 인한 방전의 어려움으로 효과적인 Li 이탈이 방해되었기 때문인 것으로 생각된다. 그리고, 이러한 Li 수지상 층의 형성은 특히 부극에서 그 용량 및 사이클 성능을 감소시키는 결정적 원인이 되지만 정극에서 또한 그 영향이 적지 않음을 예측할 수 있다.

3.2. 전기적 특성평가

Fig. 6의 (a), (b)와 (c)는 각각 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. 치환 원소의 조성비에서는 Co와 Ni 둘 다 $\delta=0.1$ 인 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ 과 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_2\text{O}_4$ 에서 그 용량이 가장 높았다. (a), (b)와 (c)의 초기 충전용량은 각각 113, 108, 110 mAh/g으로 이론 용량의 76, 73, 74% 정도였으며 초기 방전용량은 65, 102, 59 mAh/g으로 이론 용량의 44, 69, 40% 정도를 보였다. 또한 충전시 전위 평탄영역(potential plateau)은 모두 4 V와 4.2 V정도인 것으로 보인다. 초기용량에 있어서는 순수한 LiMn_2O_4 가 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ 나 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_2\text{O}_4$ 보다 그 충전용량이 좀더 높지만 방전용량에 있어서는 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ 가 월등히 높다. 또한 예상했던 바와 같이 순물질이나 Ni로 치환한 재료 보다 Co로 치환한 재료의 사이클 성능이 뛰어난데, 그 이유는 앞의 XRD 분석과 SEM 관찰에서 알 수 있었듯이 순물질의 경우 충방전이 일어나는 동안 결정성의 무너짐으로 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 본 충방전 시험 장비의 실험 지원한계로 인한 cut-off 전압인 3.0 V와 4.5 V에서의 정전압 유지시간의 부재 때문에 Li이온이 정극과 부극내로 완전히 확산되지 못하고 표면상에서 리튬의 왕복으로 인해 리튬층이 보다 두터워진데 그 이유가 있다고 생각한다.^{23,27-29} 그러나 정전압 유지를 지원해준다면 기존 용량에 이를 것으로 기대된다. 그리고, 위의 Co 치환 재료의 용량 및 사이클 성능은 기존의 습식 방법 및 여러 가지 합성방법으로 제작한 LiMn_2O_4 계 리튬이온 이차전지용 정극 재료의 용량 및 사이클 성능보다 우수하거나 그에 상당한 결과로 생각된다.^{7,17,20-23}

Fig. 7의 (a)와 (b)는 각각 LiMn_2O_4 와 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ 의 충방전 시험전과 1회 충전후 및 1회 충방전후의 복소

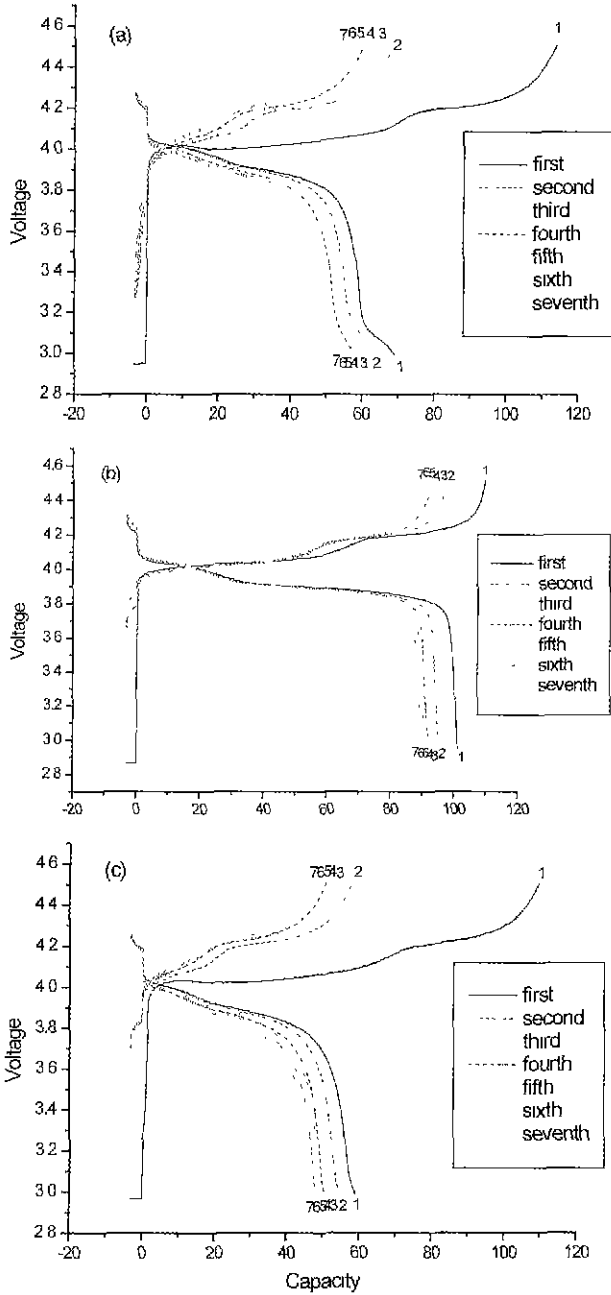


Fig. 6. Charging-discharging curves of (a) LiMn_2O_4 , (b) $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$, and (c) $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_2\text{O}_4$.

임피던스 개형이고, (c)는 얻어진 LiMn_2O_4 와 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ 의 spectra에 해당되는 등가회로이다. 임피던스 측정은 정전류모드로 하였으며 주파수는 2 MHz에서 0.01 Hz의 사이에서 수행하였다. Fig. 7(a)와 (b)에서 R1(37.54Ω)과 R5(47.79Ω)는 각각 LiMn_2O_4 와 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ 의 결정립의 저항을 그리고 R2(205.25Ω)-R1, R3(336.49Ω)-R1, R4(345.58Ω)-R1은 LiMn_2O_4 의 충방전 시험전과 1회 충전후 및 1회 충방전후의 입계의 저항을, 그리고 R6(264.14Ω)-R5, R7(318.03Ω)-R5, R8(340.98Ω)-R5는 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ 의 충방

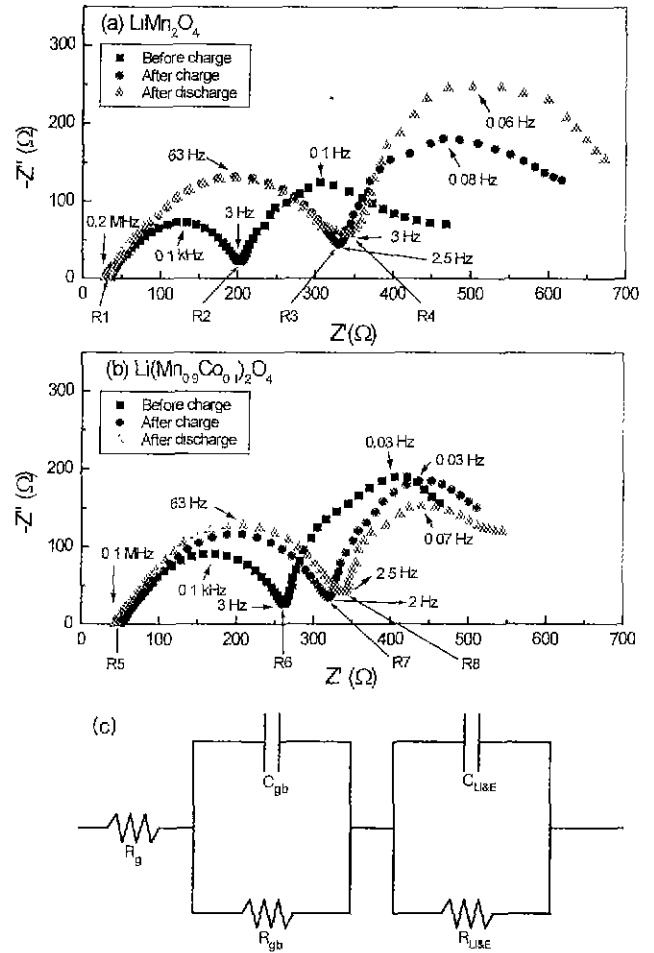


Fig. 7. Impedance spectra of (a) LiMn_2O_4 and (b) $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$, and (c) the equivalent circuit.

전 시험전과 1회 충전후 및 1회 충방전후의 입계의 저항을 나타낸다. LiMn_2O_4 의 임피던스 측정결과, Co로 치환함에 따라 충방전 시험전의 입계의 저항과 입계의 저항은 약간 증가하였으나 1회충전과 방전후의 입계의 저항은 감소하기 시작했으며, 충방전이 진행됨에 따라 전체 저항은 증가하였으나 Co 치환 정극 재료의 저항 증가율이 순수한 LiMn_2O_4 의 저항 증가율에 비하여 훨씬 작았다. 따라서 표면의 미세구조 관찰에서도 볼 수 있는 바와 같이 충방전 진행에 따른 전지저항의 증가를 Mn의 일부를 Co로 치환함으로써 상당히 극복할 수 있었다.

Fig. 7(c)은 Fig. 7(a), (b)에서 보인 LiMn_2O_4 와 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ 의 임피던스 스펙트럼에 대한 이상 등가 회로로서, R은 저항(resistance)을 C는 정전용량(capacitance)을 나타내며 첨자인 g는 결정립(grain), gb는 입계(grain boundary), Li&E는 정극 표면의 리튬(Li)층과 전해질(electrolyte)에 의한 영역을 의미한다. LiMn_2O_4 와 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ 시험 모두 결정립과 입계의 저항, 전해질을 포함한 표면층의 저항 및 각각의 정전용량으로 구성되어 있으며 위의 세 가지

저항은 직렬 연결되어 있는 것으로 생각된다. LiMn_2O_4 와 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ 모두 셀을 구성하자마자 발생하는 자발 방전으로 인하여 충방전 시험 전에서도 결정립, 입계 및 표면층에 의한 저항을 관찰할 수 있었고, 충방전이 진행함에 따라 전체적으로 저항이 증가하는 것을 볼 수 있다. 사실 여러 재료의 조합인 전지 셀에서 저항 분석에서의 문제점은 계면의 불균일성과 전해질의 분해작용, 이온간의 상호작용, bulk의 전도도, morphology, 밀도의 불균일성, 충방전중 전해질내에서의 전극의 손실등 여러 가지 제조, 실험 및 공정 변수가 있을 수 있다. 그러나, 만일 전해질의 분해나 계면의 불균일 성을 배제한다면 충방전시의 저항 증가 요인은 정극 재료 분말의 결정성 파괴와 표면층의 수지상 passivating film의 형성이라고 생각된다.

4. 결 론

Mn을 다른 전이 금속인 Co와 Ni로 치환하는 방법을 이용하여 이차전지 정극 재료인 $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{M}_\delta)_2\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$, $\delta=0, 0.05, 0.1, 0.2$)를 고상 반응법으로 800°C 에서 48시간 동안 합성하였다. Co가 치환되었을 때 $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Co}_\delta)_2\text{O}_4$ 에서는 어떠한 2차상도 나타나지 않았으나, Ni이 치환되었을 때는 δ 가 0.2 이상에서는 NiO의 2차상이 형성되어 완전고용이 일어나지 않았다. 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. 또한 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{O}_4$ 와 LiMn_2O_4 의 초기 충전용량과 초기 방전용량은 각각 108, 113 mAh/g과 102, 65 mAh/g이었으며, 따라서 Co로 치환함에 따라 입자와 입계의 저항이 감소하고 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. SEM 관찰과 임피던스 분석에서도 위의 결과를 입증하였다. 즉, Co 치환 정극 재료에서 보다 작은 Li 수지상 층을 볼 수 있었으며 표면, 입계 및 결정립에서의 충방전 진행에 따른 보다 낮은 저항을 관찰할 수 있었다.

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 업무식 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*, Vol. 14, pp. 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. Electrochem. Soc.*, **143**(1), 100-114 (1996).
3. K. A. Striebel, C. Z. Deng, S. J. Wen and E. J. Caiens, "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 $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}$) 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 3V 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 $\text{LiMn}_2\text{O}_{4+\delta}$ 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. Yazid 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**, 11 5-122 (1995).
19. Y. J. Oh and K. S. Yoo "Electrical Characteristics of Li ($Mn_{1.8}Nb_{0.8}$)₂O₄ Cathode Materials for Li-ion Secondary Batteries," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35**(9), 995-1 001 (1998).
 20. W. Yang, Q. Liu, W. Qiu, S. Lu and L. Yang, "A Critic Acid Method to Prepare LiMn₂O₄ for Lithium-Ion Batteries," *Solid State Ionics*, **121**, 79-84 (1999).
 21. Y. K. Choi and B. H. Kim, "Synthesis of LiMn₂O₄ Cathode Materials by Emulsion Method and Its Electrochemical Properties," *The Korean Journal of Ceramics*, **5**(3), 250-254 (1999).
 22. J. Cho, J. Guan and M. Liu. "Electrochemical Properties of Li_xMn₂O₄ Composite electrode in Cells Based on Glass-Polymer Composite Electrolytes," *Solid State Ionics*, **95**, 289-294 (1997).
 23. W. Yang, G. Zhang, S. Lu, J. Xiè and Q. Liu, "Electrochemical Studies of Li/Li_xMn₂O₄ by Using Powder Microelectrode," *Solid State Ionics*, **121**, 85-89 (1999).
 24. B. W. Lee and S. H. Kim, "Wet Chemical Preparation of Li-Rich LiMn₂O₄ Spinel by Oxalate Precipitation," *The Korean Journal of Ceramics*, **36**(7), 698-704 (1999).
 25. M. Water, P. Novak and A. Monnier, "Graphites for Lithium-Ion Cells: The Correlation of the First-Cycle Charge Loss with the Brunauer-Emmett-Teller Surface Area," *J. Electrochem. Soc.*, **145**(2), 428-435 (1998).
 26. H. Li, X. Huang and L. Chen. "Anode Based on Oxide Materials for Lithium Rechargeable Batteries," *Solid State Ionics*, **123**, 189-197 (1999).
 27. S. Takai, M. Kamata, S. Fujine, K. Yoneda and K. Kanda, "Diffusion Coefficient Measurement of Lithium Ion in Sintered Li_{1.33}Ti_{1.67}O₄ by Means of Neutron Radiography," *Solid State Ionics*, **123**, 165-172 (1999).
 28. S. Pyun. "Lithium Intercalation into Plasma-Enhanced-Chemical-Vapour-Deposited Carbon Film Electrode," *Journal of the Korean Electrochemical Society*, **2**(1), 38-45 (1999).
 29. T. Tsumura, A. Shimizu and M. Inagaki, "Lithium Extraction/Insertion from LiMn₂O₄-Effect of Crystallinity," *Solid State Ionics*, **90**, 197-200 (1996).