

## 리튬산화망간 스피넬의 전기화학적 특성

### Electrochemical behavior of lithium manganese spinel

민형식, 김명수

한국표준과학연구원 전기화학그룹

Spinel 구조를 갖는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 재료 가격이 저렴하고, 독성이 없을 뿐만 아니라 쉽게 제조할 수 있는 장점이 있기 때문에 리튬이온전지의 양극물질로 가장 촉망받는 물질이나 충방전하는 동안에 전해액 내에서 Mn이 용해되고 또한 Jahn-Teller distortion에 의한 용량감소를 일으키는 문제를 갖고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 많은 연구가 진행되고 있으며, 한 방법으로  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 에서 x 값을 1보다 약간 크게 하면 초기용량은  $x=1$ 인 경우보다 작으나 충방전 수명은 좋아진다고 알려져 있고, 다른 방법은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 에서 Mn의 일부를 다른 금속으로 치환시켜  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 를 제조하는 방법 등이 알려져 있다.

본 연구에서는 실제 전지에 사용할 수 있는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 를 제조하기 위해 Mn의 일부를 Co, Ni, Cr, Al 등으로 치환시키는 방법을 사용하였다. 출발 물질인  $\text{MnO}_2$ (CMD, Sedema),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CoCO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al(OH)}_3$ ,  $\text{Ni(OH)}_2$  등을 stoichiometric 비에 맞추어 막자·사발에 넣고 mixing/grinding을 하고, 1차로  $600^\circ\text{C}$ 의 공기 분위기에서 12시간 반응시킨다. 그리고 재차 grinding을 하고  $750^\circ\text{C}$  분위기에서 72시간 2차 열처리를 하여  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4(0 \leq x \leq 0.2)$ 를 제조한 후 XRD, SEM, EDAX, ICP 등으로 분석하였다.

제조한 양극활물질의 XRD 분석 결과 cubic 구조를 갖는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 XRD pattern과 잘 일치함을 볼 수 있었으며, SEM으로 관찰한 결과 모양과 크기가 출발 물질인  $\text{MnO}_2$ 와 거의 비슷한 것으로 보아  $\text{MnO}_2$ 와 다른 원소를 반응시켜도 그 형상에는 큰 변화가 없음을 알 수가 있다. 제조한 양극활물질에 도전제로 Denka Black, binder로 PVDF를 사용하여 slurry를 만들고, Al substrate에 coating하여 적극을 제조하였다. 이와 같이 제조한 양극과 대극 및 기준전극으로 Li 금속, 전해액으로 1M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}(1:1)$ , 격리막으로 Celgard 2500을 사용하여 전지를 조립한 후 cyclic voltammetry와 충방전시험을 하였다. 3.0~4.5 V의 범위에서 0.1 mV/s scan rate로 cyclic voltammetry 시험 결과  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 의 Li insertion과 extraction의 가역성이 잘 나타나고 있으며,  $0.2 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류로 3.0~4.2 V 범위에서 충방전 시험한 결과는  $M=\text{Co}, \text{Cr}$ 으로 치환시킨 경우에 초기 용량 110 mAh/g 이상, 충방전 수명 100회 이상의 결과를 얻을 수 있었다.