

BFA06

Oxysulfide 스피넬 $\text{LiAl}_{0.24}\text{Mn}_{1.76}\text{O}_{3.98}\text{S}_{0.02}$ 의 충/방전에 따른 고온 구조 전이

Structural changes (degradation) of oxysulfide $\text{LiAl}_{0.24}\text{Mn}_{1.76}\text{O}_{3.98}\text{S}_{0.02}$ spinel on high temperature cycling

선양국, 박경수*

한양대학교 공업화학과, *삼성종합기술원 분석랩

스피넬 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x=1$)는 높은 에너지밀도, 저가격, 무독성 등의 특성 때문에 가장 유력한 리튬 2차전지용 양극 활물질로 기대되고 있다. $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 는 Li^+ 은 8a 사면체 (tetrahedral), Mn^{4+} 은 육면체 (16d octahedral) 자리에 위치한 입방정 (cubic) 스피넬 구조로 이루어져 있다. $0 \leq x \leq 1$ 인 경우, $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 셀은 Li/Li^+ 대비 4 V (4 V 영역) 방전용량을 보인다. 이 4 V 영역에서는 충/방전이 진행되는 동안, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 는 입방정 구조를 유지하지만, 충/방전이 진행됨에 따라 서서히 용량감소가 생긴다. 최근에 Tarascon 등은 상온에서 리튬 과량형 스피넬 ($\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$)의 우수한 사이클 특성을 보고하였다. 그러나, 고온에서 용량감소가 심하기 때문에 상업화된 전지에 사용하기가 불가능하다. 스피넬 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x=1$)의 고온 특성을 향상시키기 위해 Mn 자리에 전이금속 치환, 음이온인 산소에 F 치환, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 표면처리 등의 많은 연구가 진행되어 왔으나, 스피넬의 고온 특성 감소를 완전히 해결하지 못하였다. 본 연구에서는 스피넬의 음이온인 산소 자리에 황이 부분 치환된 oxysulfide 스피넬의 고온 특성을 조사하였으며, 용량감소 원인을 XRD와 HR-TEM을 사용하여 밝혔다. Oxysulfide 스피넬은 졸-겔법을 이용하여 합성하였다. 상온, 50, 80°C에서 oxysulfide 스피넬의 초기 방전용량은 각각 108, 104, 99 mAh/g을 보였다. 상온에서 초기용량대비 50 사이클 후의 방전용량의 감소는 전혀 관찰되지 않았으며, 50°C의 경우 50 사이클 후에 초기 용량대비 98%, 80°C의 경우 95%의 아주 우수한 고온 방전 특성을 보였다. 이러한 우수한 고온 사이클 특성은 oxysulfide 스피넬 표면에서 구조전이가 작았기 때문이었으며, 고온에서의 용량감소 원인은 LiMn_2O_4 가 MnO 용해 고장을 거쳐 Li_2MnO_3 생성 때문이었다.