

## 리튬 2차 전지용 고용량 스피넬계 양극물질 연구

홍기주, 선양국  
한양대학교 응용화학공학과

### A study on the Spinel phase cathode materials with high capacity for lithium secondary batteries

Ki Joo Hong, Yang Kook Sun  
Department of applied chemistry, Hanyang university.

#### Abstract

As 3V cathode material, a new doping spinel material,  $\text{LiMn}_{1.6}\text{Se}_{0.4}\text{O}_4$  powder with a phase-pure polycrystalline was synthesized by a sol-gel method. In spite of Jahn-teller distortion in 3V region (2.4~3.5V), the  $\text{LiMn}_{1.6}\text{Se}_{0.4}\text{O}_4$  electrode shows no capacity loss. The material in the 3V region initially delivers a discharge capacity of 100mAh/g which increase with cycling to reach 105mAh/g after 90cycles. And 5V cathode material  $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{MxMn}_{1.5}\text{O}_4$  (M=Cr, V, Fe) compounds have been synthesized by sol-gel method. a series of electroactive spinel compounds,  $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{MxMn}_{1.5}\text{O}_4$  (M=Cr, V, Fe) has been studied by crystallographic and electrochemical methods. The material presents only one plateau at around 4.5 V vs. Li/Li+ with a large discharge capacity of 152mAh/g and fairly good cyclability.

#### 1. 서론

리튬/고분자 battery는 현재 전기 자동차 및 휴대용 전기 장비등에 있어서 중요한 에너지 원으로서 연구되어지고 있다. 이러한 리튬 이차전지용 양극활물질 중 스피넬 구조를 가지는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 경우,

낮은 가격과 친환경적 특성 때문에 많은 연구가 진행되고 있으나, 리튬의 삽입-탈리에 의한 충·방전이 지속됨에 따라 급격한 용량감소를 보인다. 이를 방지하기 위하여  $\text{Mn}^{3+}$  양이온을 다른 전이금속으로 부분 치환시켜 기존 순수한 스피넬이 가지고 있던 결점인 사이클 특성을 향상하기 위한 연구가 수년간 진행되고 있다. 본 연구에서는 Mn 자리에 Selenium을 부분 치환하여, 3 V 영역에서의 Jahn-teller distortion 현상으로 인한 용량감소를 극복하고 사이클 특성을 향상시켰다.

전기 자동차와 같이 고 전력을 요구하는 전지에 스피넬 양극 활물질을 사용할 경우, 4.7 V 이상 고전위 영역에서의 가역적인 리튬의 삽입-탈리에 대한 연구가 J.R. Dahn등에 의해 제안되었다. 5.3 V 이상의 전위영역으로 충전이 될 경우, 1mol의 리튬이  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  구조에서 가역적으로 탈리가 이루어진다. 그러나 순수한 스피넬의 경우 이러한 반응은  $\text{Mn}^{4+}$  이온이  $\text{Mn}^{5+}$  이온으로의 산화와 관련되기 때문에 비가역적인 반응을 초래하게 된다. 본 연구에서는 졸-겔법을 이용하여 니켈과 크롬이 멀티 도핑된 스피넬  $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{MxMn}_{1.5}\text{O}_4$  (M=Cr, V, Fe) 양극활물질을 합성하였다. 본 실험에서 합성한 스피넬  $\text{LiCr}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  양극활물질의 경우 초기용량 150 mAh/g 이상의 높은 방전 용량과 우수한 수명 특성을 나타낸다.

#### 2. 본론

##### ▶ 3 V 양극 활물질

Figure 1. X-ray diffraction patterns of the (a)  $\text{LiSe}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ , (b)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

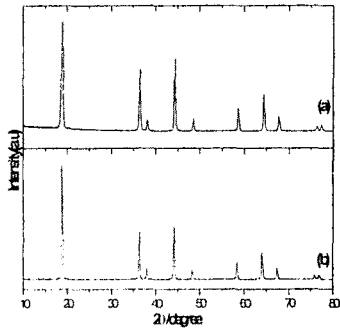


Fig 1.은 졸-겔법으로 합성된  $\text{LiSe}_0.4\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ (fig 1(a)) 과  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (fig 1(b)) 양극 활물질의 X-선 회절분석 결과이다. 분석 결과, Selenium 도핑 합성 물질  $\text{LiSe}_0.4\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 은 결정성이 뛰어난  $\text{Fd}3\text{m}$  스피넬 구조를 보였다. normal spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  와의 구조 비교 분석 결과 뚜렷한 차이점은 (311)/(400) peak의 intensity 비이다. 최근의 국외 보고에 따르면 (311) peak와 (400) peak 와의 intensity 비는 전지 성능에 있어서 중요한 역할을 한다고 한다. 이 같은 물리화학적 특성 연구 결과를 토대로 fig 2.에서 전기화학적 특성을 알아 보았다. 3 V 영역에도 불구하고, Selenium 도핑 활물질 fig 2(a) 는 90 사이클까지 초기 방전 용량 100mAh/g 을 100% 유지하였다. 이에 반해 도핑되지 않은 스피넬 fig 2(b) 는 사이클이 진행됨에 따라 급격한 용량 감소를 보이고 있다.

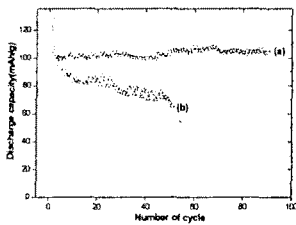
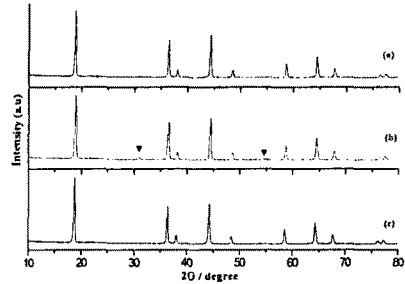


Figure 2. Variation of the specific discharge capacity with the number of cycles for (a)  $\text{Li}_{1.06}\text{Se}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  and (b)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  in 2.4~3.5V.

### ▶ 5 V 양극 활물질

본 연구에서는 도핑제의 종류와 도핑량 변화에 따른 물리화학적 특성과 전기화학적 특성을 조사하였

다. Fig. 3 은  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}\text{Mn}_{1.5-x}\text{O}_4$  스피넬 양극 활물질의 치환 전이금속 M 의 종류 변화에 따른 X 선 회절 분석 결과이다. 구조 분석결과, Ni-[ Cr, V, Fe ]가 멀티 도핑된  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}\text{Mn}_{1.5-x}\text{O}_4$



스피넬 Figure 3. X-ray diffraction patterns for  $\text{LiM}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  powders calcinated (a) Cr0.1, (b) V0.2, (c) Fe0.1 at 900oC in air for 15hr. 합성 물질은 fig. 3(b)에서 나타나는 조그만 피크(▼)를 제외하고 eight(111) plane에 의해 지지되어지는 팔면체 구조들로 이루어진 큐빅상의 순수 스피넬 구조이다. cell은 coin type 으로 제작하고 cycle에 따른 충·방전 조건을 전류밀도 0.5 mA/cm<sup>2</sup>의 정전류로 3.5~5.2 V 범위에서 수행하여 각 합성조건의 변화에 따른 전기화학적 특성을 관찰하였다.

Fig 4. 은 이 같은 전기 화학적 조건으로 사이클의 진행에 따른 방전용량의 변화에 대한 충방전 실험 결과이다.

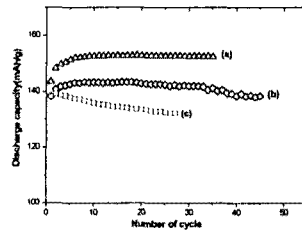


Figure 4. Variation of the specific discharge capacity with the number of cycles for  $\text{Li}/\text{LiM}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cell calcinated M= (a)Cr0.1, (b)Fe0.1, (c)V0.1 at 900C calcination.

Chromium을 도핑한 물질 Figure 4(a)의 경우 초기 방전 용량 152mAh/g의 고용량을 가지며 35번째 사이클 후까지도 초기 용량의 100%를 유지함을 알 수 있다. Iron을 도핑한 활물질 figure 4(b)의 경우, 20번째 사이클까지는 초기 방전 용량을 유지하였으나 20번째 사이클 후 사이클이 진행됨에 따라 소폭

의 용량감소를 보여 초기 방전용량 143mAh/g에서 45번째 방전 용량 138mAh/g으로 초기 방전 용량의 97%를 보였다. 비록 사이클이 진행됨에 따라 소폭의 용량감소를 보이지만 상업화되어 사용되고 있는 LiCoO<sub>2</sub>가 가진 520Wh/kg보다 큰 640Wh/kg의 에너지 밀도를 가진다. Vanadium 도핑 시료의 경우, figure 4(c)는 다른 도핑 합성물질에 비해 139mAh/g의 상대적으로 낮은 초기 방전 용량과 28사이클후의 방전용량이 132mAh/g으로 지속적인 용량감소를 보이고 있다.

이 같은 실험 데이터를 바탕으로 Mn 이온에 치환되는 전이금속의 도핑량 변화에 따른 물리화학적, 전기 화학적 특성을 알아 보았다.

Fig 5.는 도핑량 변화에 따른 LiNi<sub>0.5-x</sub>MxMn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 스피넬 양극 활물질의 구조분석 결과이다. Cr-Ni 멀티 도핑 활물질의 경우, Cr의 도핑량이 0.1~0.3 까지 순수한 큐빅상의 스피넬 상을 이루고 있다. 그러나, V-Ni 멀티 도핑 활물질의 경우, V의 도핑량이 증가함에 따라 불순물 피크가 증가하여 비가역적인 반응이 발생하여 전기 성능이 저하될 것이다. Fig 6.는 LiNi<sub>0.5-x</sub>MxMn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 합성 물질의 전기 화학적 특성을 보기 위하여 충방전 실험을 한 결과이다. Cr 도핑 시료의 경우, LiNi<sub>0.4</sub>Cr<sub>0.1</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 활물질 fig 6(a).은 152mAh/g의 고용량을 보이며 35사이클까지 초기 방전 용량을 100% 유지함을 알 수 있다. Cr 도핑량이 0.2인 LiNi<sub>0.3</sub>Cr<sub>0.2</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 활물질 fig 6(b). 또한 147mAh/g의 방전용량을 100%유지하는 우수한 사이클 특성을 보인다. V 도핑 시료의 경우, 도핑량이 0.2인 LiV<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.3</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 활물질 fig 4(e).는 도핑량이 0.1인 fig 6(d).의 초기 방전 용량 140mAh/g 에 비해 초기 방전이 123mAh/g으로 작으나, 우수한 사이클 수명을 보인다.

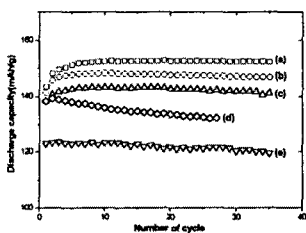


Figure 6. Variation of the specific discharge capacity with the number of cycles for Li/LiM<sub>x</sub>Ni<sub>0.5-x</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> cell calcinated (a) Cr0.1, (b) Cr0.2, (c) Cr0.3 (d) Fe0.1 (e) V0.1 (f) V0.3

at 900oC in air for 15hr.

### 3. 결론

Sol-gel법으로 합성한 3 V급 양극 스피넬 활물질 LiSe<sub>0.4</sub>Mn<sub>1.6</sub>O<sub>4</sub>은 3 V 영역에서 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 가 겪고 있는 용량 감소 없이 우수한 사이클 특성을 보인다. 이 같은 연구결과는 우리가 계획했던 연구 의도를 충족시켜 주는 결과로서, 3 V의 낮은 전위를 요하는 전지의 양극 활물질로서 3 V영역에서의 Jahn-teller distortion 에 의한 용량감소를 극복하고 100mAh/g 의 방전용량을 장기 사이클동안 100% 유지하는 우수한 전기 성능을 보여준다. 5 V 급 스피넬의 경우, 현재까지 국내외에서 보고되어진 5 V급 양극 활물질 재료로서 LiCr<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>, LiFe<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> 등과 같은 합성물질들은 저용량과 용량 감소 등으로 실용화에 문제점을 안고 있다. 본 연구에서는 이같은 문제점들을 해결하고자 멀티 도핑이라는 새로운 합성법을 도입하여 결정성이 우수한 5 V급 양극 활물질을 합성하였다. 전기 화학적 테스트 결과, LiNi<sub>0.4</sub>Cr<sub>0.1</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 스피넬 양극 활물질 152mAh/g의 고용량과 고에너지 밀도를 가지며 우수한 사이클 특성을 보였다. 이 같은 연구결과는 과학적 측면에서 아직까지 국내외에서 보고되지 못한 획기적인 결과이다. 상업적인 면에서도 고에너지출력밀도, 장수명의 고성능으로 전자정보통신, 전기 자동차 및 대형전력 저장 산업발전에 기여할 수 있으며, Mn 계열의 5 V급 양극 활물질로서 Mn과 Ni 같은 저렴한 가격의 원소를 이용하여 가격적 우월성을 바탕으로 세계시장을 무대로 국제 경쟁력을 확보하게 될 것이다.

### 4. 참고문헌

- [1] Y. K. Sun and I. H. Oh, *J. Power Sources* **94** (2001) 132
- [2] Y. K. Sun, *J. Applied Electrochemistry* **31** (2001)
- [3] S. H. park, K. S. Park, Y. K. Sun and K. S. Nahm, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 2116
- [4] Y. K. Sun, Y. S. Jeon and H. J. Lee, *Electrochem. & Solid-state Lett.* **3** (2000) 7.
- [5] Y. S. Lee and M. Yoshio, *J. Electrochem. Solid-State Lett.* **4** (2001) A155
- [6] S. H. Kang and J. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 3621
- [7] Y. K. Sun, *Electrochem. Comun.* **2** (2000) 6
- [8] Y. S Lee, N. Kumada and M. Yoshio, *J. Power sources.* **96** (2001) 376