

# 리튬 이온 전지용 스피넬 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 열처리 온도에 따른 전기 화학적 특성

論文

48C - 3 - 4

## Electrochemical Properties of Spinel $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Synthesized at Various Heat Treatment for Lithium Ion Battery

韓太熙\* · 閔亨植\*\* · 韓秉誠\*\*\*

(Tae-Hee Han · Hyung-Sik Min · Byoung-Sung Han)

**Abstract** - In the past ten years,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -based spinels have been extensively studied as positive electrode materials for lithium-ion batteries. To improve the cycle performance of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as the cathode of 4V class lithium secondary batteries, spinel phases  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  were prepared at various temperatures ranging from 600~900°C in air. The results showed that charge · discharge capacity of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  varied at 1st temperature from 200°C to 600°C increase with increasing temperature.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  synthesized at 2nd temperature 750°C excellent charge · discharge capacity, efficiency and cyclability compared to the sample synthesized different temperatures. The value of 1st charge · discharge capacity was 121mAh/g, 118mAh/g. Also, the efficiency value was about 97%.

**Key Words** :  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , capacity, spinel, battery

### 1. 서 론

최근에 관심이 집중되고 있는 리튬 2차 전지는 기존에 상용화된 Ni-MH나 Ni-Cd 전지에 비하여 에너지밀도와 사이클 특성이 우수하며 ~20°C~60°C의 온도에서 사용이 가능하여 휴대 전화, 카메라, 캠코더, 노트북 등의 전원으로써 그 수요는 급속히 증가하고 있다.

리튬 2차전지의 양극 재료는 천이금속 산화물인  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  등이 있고 이들은 모두 CCP(cubic closed packing) 배열을 이루고 있다[1-3]. 리튬 이온전지의 양극재료 중 망간을 이용한 화합물은 코발트나 니켈에 비하여 가격, 독성 및 열적 안정성이 우수하므로 차세대 양극 재료로 많이 연구되고 있다. 지금까지 알려진 스피넬  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 제조방법으로는 리튬염과 망간 화합물(hydroxide, nitrate, carbonate and acetate etc.)을 출발물질로 사용하여 고상법, 출-겔법 그리고 액상법의 일종인 Pechini법 등이 있으며 그 제조 방법에 따라  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 전기 화학적 특성이 약간씩 다르게 나타난다[3-5].

이산화 망간은  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  (hollandite),  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  (rutile),  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  (rutile/ramsdellite),  $\delta$ - $\text{MnO}_2$ (layered) 및  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  (spinel) 등이 있으며  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ 와  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 에서만 4V 영역이 발견되며  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$  및  $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ 에서는 방전시

대부분의 리튬이 팔면체 위치에 삽입되기 때문에 4V영역이 거의 존재하지 않는다[6].

최근에 합성조건에 따른 스피넬  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 전기 화학적 특성에 관한 논문이 자주 발표되고 있다. Xia와 Yoshio는 리튬 이온전지의 4V급으로 스피넬  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ( $0.11 \leq x \leq 0.33$ ,  $0 \leq y \leq 0.33$ )를 합성하여 용량과 충전성과의 관계를 비교 분석하였다[7]. Guohua는 Mn의 일부를 다른 금속으로 치환시키는 방법으로 스피넬  $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 에 도핑물질 ( $M=\text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}$ )을 첨가하여 사이클 특성을 개선하였다[8]. 이것은  $\text{Mn}^{3+}(0.785\text{\AA})$ 에 가까운 이온 반경을 갖는 철, 마그네슘 등의 저가수 양이온도 사이클 특성 개선 효과가 있었다[6]. 또한, Tarascon 등은 입자 크기가 용량을 증가시키는 중요한 요인이고 합성 조건에 따라 용량특성이 변한다고 보고하고 있다[9].

본 연구에서는 리튬 염( $\text{LiOH}$ )과 이산화망간( $\text{MnO}_2$ )을 출발물질로하여 1차 열처리 온도를 300~600°C까지 변화하고 2차 열처리 온도를 650~850°C의 온도에서 시료를 제조하였다. 열처리 온도를 변화하여 제조한 시료를 양극 활물질로 사용하였고, 리튬 금속을 음극과 대극으로 하여 3.0V~4.5V 구간에서  $0.45\text{mA/cm}^2$ 의 전류를 인가하였을 때  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 전기 화학적 특성에 관하여 연구하였다. 또한 리튬이온전지의 양극재료로서 활발한 연구가 진행중인  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 전기 화학적 특성을 조사하여 최적조건을 확립하고자 하였다.

### 2. 실험방법

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 출발 물질로  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.99%)와 CMD(WSLi, Sedema)를 정확한 몰 비(Li:Mn=1:2)로 막자

\* 准會員 : 全北大學 電氣工學科 博士修了

\*\* 准會員 : 韓國標準科學研究員 研究員

\*\*\* 正會員 : 全北大學 電氣工學科 教授 · 工博

接受日字 : 1998年 9月 30日

最終完了 : 1999年 3月 8日

사발을 이용하여 혼합과 분쇄한 후, 200~600°C의 온도로 공기 중에서 12시간 동안 1차 열처리하였다. 1차 열처리한 시료는 재분쇄한 후 공기 중에서 600~900°C의 온도로 48시간 동안 재열처리하여 제조하였다.

제조한 시료의 전기 화학적 특성 평가를 위하여 필요한 재료는 양극 활물질, 음극 활물질, 격리막(separator), 전해액 등이 필요하다. 열처리 온도를 변화시켜 고상법으로 제조한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 양극으로 금속 리튬(Foot Mineral Co., U.S.A.)을 기준전극과 상대전극으로 사용하였다. 전해액으로는 1M LiPF<sub>6</sub>/EC:DEC (1:1)(Mitsubishi Chem., Japan)를 충분하게 넣어 사용하였고, 각 전극의 지지체로 스테인레스 망을 사용하였다.

양극의 제조는 위에서 제조한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 84wt%, 도전제(Denka Black)를 10wt%를 비이커에 넣고 적당량의 알코올을 가하여 혼합한 후 바인더(Teflon)를 6wt% 가하여 혼합물이 균질하게 혼합되도록 잘 저어서 뎅어리(dough) 모양으로 만든다. 그리고 이것을 작은 알갱이(granule)형태로 만들어서 300°C 온도에서 curing 시킨 후 스테인레스 망(1cm x 1.3cm)에 균일하게 도포한 다음 압연하여 극판을 제조하였다. 이 극판을 적당한 크기로 절단하여 양극을 제조하였다. 음극은 리튬 금속을 일정 크기의 스테인레스 망 위에 압착시켜 사용하였으며 기준 전극도 동일한 방법으로 제조하여 사용하였다. 양극과 음극의 전기적인 절연을 위하여 사용한 격리막으로는 microporous poly-propylene(Celgard 2500)을 사용하였다. 본 연구에서 양극 제조 후의 모든 공정은 상대습도 2% 미만인 dry-room 내에서 수행하였다.

열처리 조건을 변화하여 제조한 시료의 결정 구조는 X-선 회절 분석기(D/Max-IIIA, Rigaku)를 사용하여 10~80°까지의 주사 범위에서 4°/min의 주사 속도로 분석하였다. 또한 입자의 형상과 대략적인 크기는 SEM(X-650, Hidachi)을 이용하여 분석하였다. 전기 화학적 특성 실험은 순환 전위 전류법으로 potentiostat/galvanostat(EG&G, model 273)을 이용하여 3.0~4.5V의 영역에서 0.1mV/s의 주사 속도로 산화환원 특성을 측정하였다. 충·방전 수명은 충방전 시험기(Maccor)를 이용하여 3.0~4.2V 범위에서 0.45mA/cm<sup>2</sup>의 전류로 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

열처리 온도를 750°C에서 48시간으로 고정시켰을 때 1차 열처리 온도(200~600°C에서 12시간)에 따라 제조한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 JCPDS(#35-0782)의 XRD 패턴을 참고하여 그림 1에 나타냈다.

열처리를 변화하여 제조한 시료들은 space group Fd3m의 cubic 구조였고 (220)피크는 발견되지 않았다. (220)피크는 tetrahedral 8a 면에서의 원자들의 분산력의 정도를 나타내며 (220)피크의 약한 강도는 16d 면의 Mn 원자들이 출현하는 것을 나타낸다[10].

2차 열처리 온도를 고정시킨 후 1차 열처리 온도를 변화한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 격자상수, Mn-O와 Mn-Mn의 내부원자거리를 표 1과 그림 2에 나타냈다[11]. 화학양론적으로 합성된 cubic LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 격자상수 값은 8.239Å, Mn-Mn과 Mn-O의 내부원자 거리는 2.913Å과 1.944Å으로 1차 열처리온도를 변화하여 제조한 시료에 비해 높게 나타나고 있다. 또한, 열처리 온도를 증가하여 제조한 경우 격자상수 값과 내부 원자간의 거리는 증가되고 있다. 이것은 열처리 온도가 상승할수록 결정격자들이 성장하고 있으며 Tsumura 등이 열처리 온도를 상승하여 제조하였을 경우 격자상수 값과 결정크기가 증가되었다고 발표한 것과 일치하고 있다[12].

그림 3은 2차 열처리를 750°C에서 48시간으로 고정시킨 후 1차 열처리 온도를 변화시켜 제조한 시료의 1회 충·

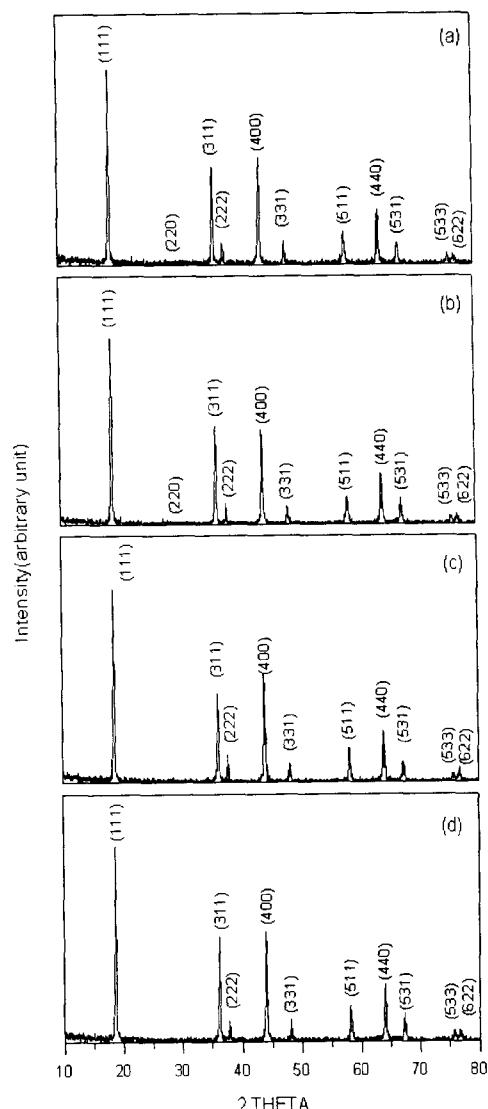


그림 1. 1차 열처리온도를 변화하여 제조한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 X-선 회절 패턴.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized at various 1st heat treatment.  
(a) 200°C (b) 300°C (c) 400°C (d) 600°C

표 1 열처리 온도에 따른 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 물리적인 특성.

Table 1 Physical properties of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized at various heat treatment.

1차 열처리 온도(°C)	Lattice constant[Å]	R <sub>Mn-Mn</sub> [Å]	R <sub>Mn</sub> [Å]
200	8.2188	2.90578	1.9393
300	8.2201	2.90624	1.9396
400	8.2225	2.90709	1.9401
600	8.2246	2.90784	1.9406

방전 특성을 나타내었다. 1차 열처리 온도가 증가할수록

충·방전 용량이 증가하였다. 그림 3에서 350°C에서 열처리한 경우 충·방전 용량은 121mAh/g, 118mAh/g으로 97%의 효율을 나타내고 있다.

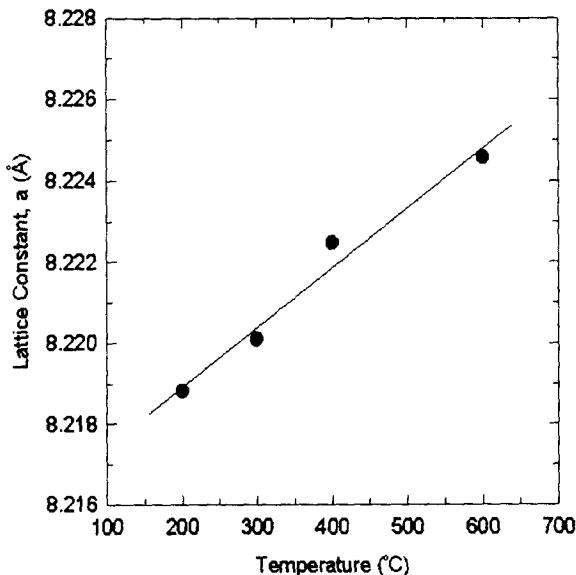


그림 2. 1차 열처리 온도가 다른  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 격자상수.  
Fig. 2. Lattice constant for  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  at different 1st heat treatment.

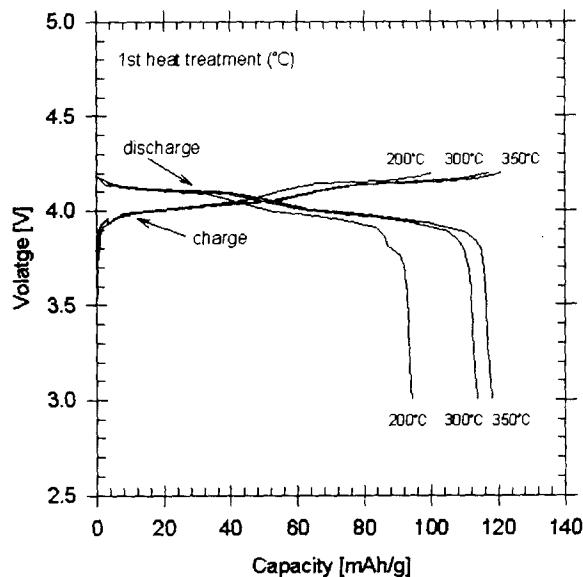


그림 3. 1차 열처리 온도를 변화시켜 제조한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 충·방전 곡선.  
Fig. 3. The first charge-discharge curves of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cells prepared at various 1st heat treatment.

그림 4는 출발 물질인 이산화망간( $\text{MnO}_2$ )과 리튬염을 고상법으로 제조하였을 때  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 주사전자현미경 사진을 나타내고 있다. 그림 4(a)에서 출발 물질인 이산화망간의 평균 입자 크기가 약  $60\mu\text{m}$ 의 불균일한 구형의 입자들로 구성되어 있고, 그림 4(b)에서는 생성된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 를 보인것으

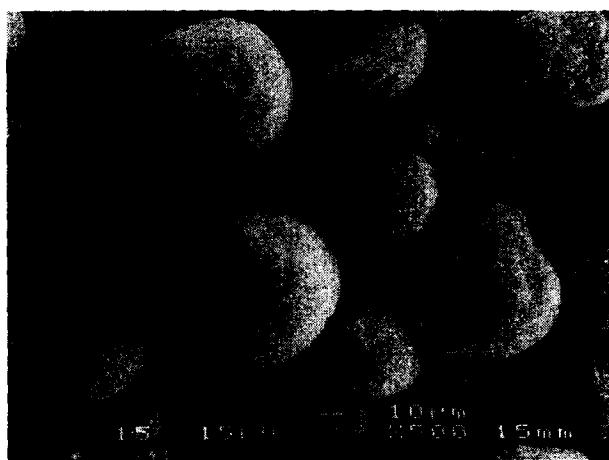
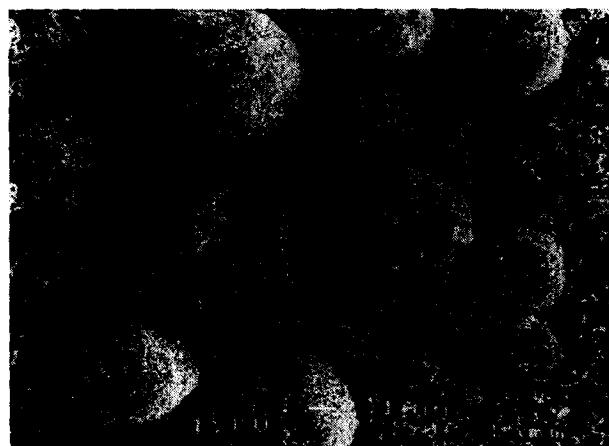
(a)  $\text{MnO}_2$  (WsLi, CMD)(b)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 

그림 4. 주사 전자 현미경 사진  
(a)  $\text{MnO}_2$                                   (b)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$   
Fig. 4. Scanning electron micrographs of  
(a)  $\text{MnO}_2$     (b)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

로 출발 물질과 큰 차이를 보이지 않는 것을 볼 수 있다. 이는 열처리하는 동안에  $\text{LiOH}$ 가 많은 기공을 가지고 있는 이산화망간의 내부까지 침투하여 반응물들 사이에 분자 수준까지 접촉을 이룰 수가 있어서 반응이 진행되어도 모체인 이산화망간의 기본 형상의 변화가 없음을 나타내고 있으며, 또한 생성물의 표면에 반응하지 않고  $\text{LiOH}/\text{Li}_2\text{O}$ 의 상태로 존재하는 것을 최대한 피할 수 있을 것으로 판단된다.

그림 5는  $350^\circ\text{C}$ 에서 12시간동안 열처리한 다음  $750^\circ\text{C}$ 에서 48시간동안 열처리하여 얻은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 를  $0.1\text{mV/s}$ 의 주사 속도로  $3.0\sim4.5\text{V}$ 의 전압 구간에서의 산화-환원 특성을 보인 것으로 그림 3의 충·방전 전압 그래프에서와 같이 2 단계 반응이 일어남을 볼 수 있다. 즉,  $\text{Li}$ 이  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 로부터 빠져나올 때 (그림 3에서 충전)는  $4.24\text{V}$ 와  $4.37\text{V}$ 에서 산화파크가 나타났고  $\text{Li}$ 이  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 로 삽입될 때  $4.1\text{V}$ 와  $3.95\text{V}$ 에서 환원파크가 나타났다. 또한, 사이클이 진행될 때마다 산화, 환원파크는 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 이것을 반응식으로 나타내면 두 개의 가역적인 파크는 다음과 같다.

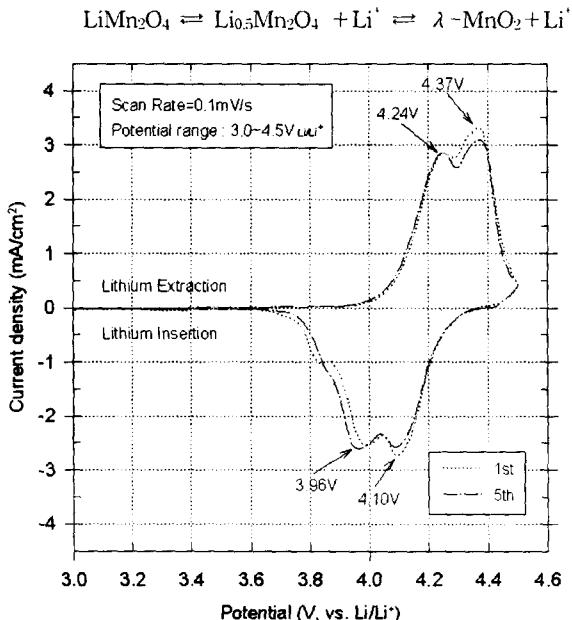


그림 5. 750°C에서 48시간 열처리한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 순환 전위전류법에 의한 산화-환원 전압곡선.

Fig. 5. Cyclic voltammograms of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  synthesized at 750°C for 48hrs. (Scan rate : 0.1mV/s. Potential range ; 3.0~4.5V vs  $\text{Li}/\text{Li}'$ )

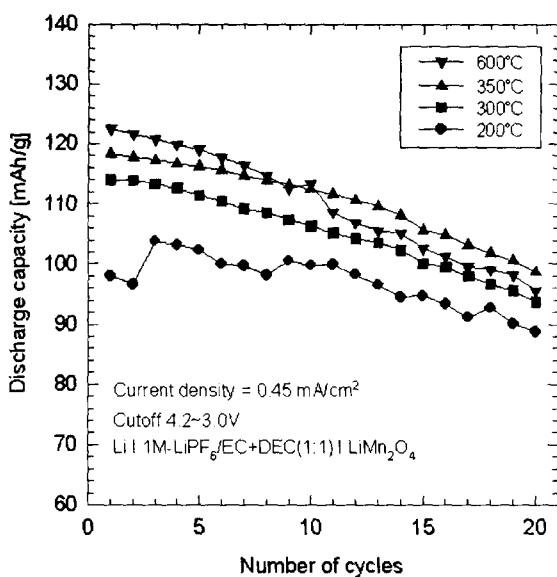


그림 6. 1차 열처리 온도를 변화하여 제조한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전지의 사이클 수에 대한 방전 용량.

Fig. 6. Comparison of the discharge capacity of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathodes synthesized at various 1st heat treatment

그림 6은 1차 열처리 온도를 200~600°C로 변화한 다음 750°C에서 48시간 동안 재 열처리하여 제조한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 를 양극 활물질로 전극을 구성하고  $0.45\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류를 인가하여 사이클 수에 따른 방전 용량 값을 나타내고 있다.

600°C에서 열처리한 경우 다른 시료보다 높았지만 10회 이후에는 방전용량 값이 350°C에서 열처리한 경우보다 낮게

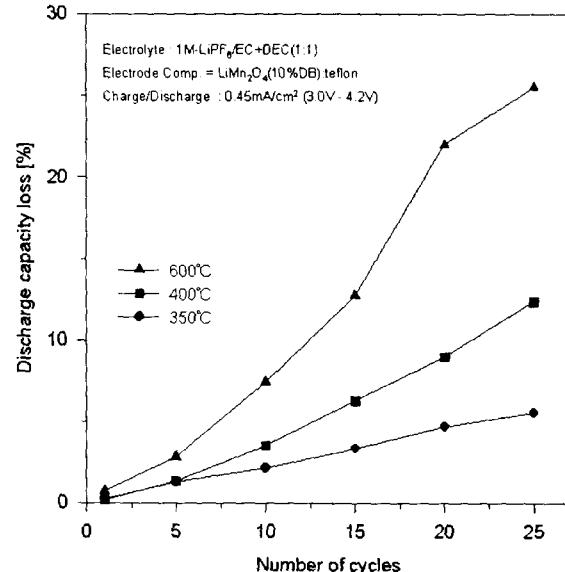


그림 7. 1차 열처리 온도를 변화하여 제조한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전지의 방전 손실.

Fig. 7. Discharge capacity loss of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode prepared at various 1st heat treatment

나타내고 있다.

그림 7은 시료의 방전용량 손실에 대한 특성을 나타냈다. 350°C에서 가장 우수한 특성을 나타내고 있으며 열처리온도가 상승할수록 방전용량손실은 증가되고 있다. 1차 열처리온도가 300°C의 경우 다른 온도에서 열처리한 경우와 비교하여  $\text{LiOH}$ 와  $\text{MnO}_2$ 가 반응이 원활하게 이루어 지지않아 용량 손실이 높았으며, 600°C에서 열처리한 경우는  $\text{LiOH}$ 의 녹는점(471°C)보다 높아  $\text{LiOH}$ 와  $\text{MnO}_2$ 가 반응하지 못하고 최종 생성물에  $\text{Li}$ 이 결손되어 충·방전 시 용량 감소를 초래하게된다.

그림 8은 리튬 염( $\text{LiOH}$ )과 이산화망간(CMD)을 350°C에서 12시간 동안 소결하고 난 다음 2차 열처리 온도를 변화한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 와 대극으로  $\text{Li}$ 를 사용하여  $0.45\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류로 얻은 첫 번째 충·방전 특성을 보인 것이다. 방전 시 4.15V와 4.0V의 평탄 영역(plateau)을 관찰할 수 있고 방전 시 L자형 곡선을 나타내고 있다. 이것은 Yoshio가 3.0V와 4.5V사이에서 충·방전을 수행하였을 경우와 같은 곡선을 나타내고 있으며 3.3V에서의 평탄영역은 발견되지 않았다 [7]. 3.3V의 평탄영역은 산소결합으로 인하여 발생되며 충·방전시 전지의 용량을 감소시킨다[13]. 또한,  $0.45\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류로 충전하는 동안에도 방전시와 비슷하게 2개의 평탄영역이 나타남을 볼 수 있었다. 열처리 온도가 상승함에 따라 충·방전 시간이 증가하나 850°C 이상에서는 오히려 충·방전 시간이 짧아지는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 제조한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 구조적인 문제로 XRD값으로부터 격자상수가 2차 열처리 온도가 증가함에 따라 감소하는 결과와 잘 일치한다. 750°C에서 제조한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 충전 용량은 117  $\text{mAh}/\text{g}$ 이었고 방전 용량은 110  $\text{mAh}/\text{g}$ 였다. 이러한 특성을 분석하기 위하여 열처리 시간에 따른 사이클 수와 용량과의 관계를 그림 9에 나타냈다.

그림 9는 2차 열처리 온도를 600~850°C까지 변화하였을 때  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 충·방전 용량 변화를 보인 것으로 초기 방

전 용량이 750°C까지는 증가하나 850°C에서는 용량이 감소되었다. 이러한 현상을 Cho는 고온에서 열처리할 경우 산소 손실의 결과로서 변형된 화학당량으로 평균 망간 산화수가 3.5이하가 되어 용량이 감소한다고 보고하고 있다[14].

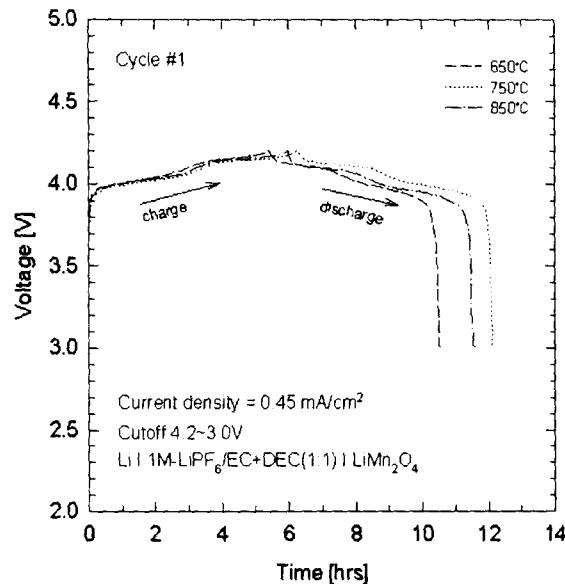


그림 8. 2차 열처리 온도를 변화하여 제조한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 전지의 1회 충·방전 곡선.

Fig. 8. The first charge-discharge curves of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cells prepared at various 2nd heat treatment.

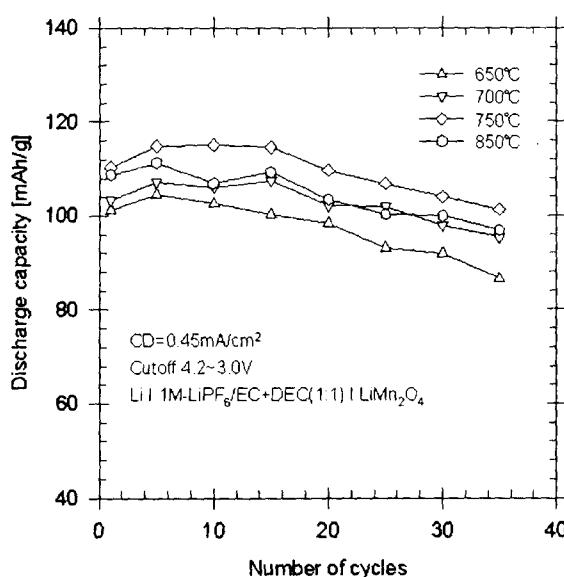


그림 9 2차 열처리 온도를 변화하여 합성한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 방전 용량.

Fig. 9 Comparison of the discharge capacity of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathodes synthesized at various 2nd heat treatment.

또한, 사이클이 진행됨에 따라 열처리 온도를 변화하여 제조한 시료의 방전용량 값이 감소되는 것을 확인할 수 있었다.

용량 감소 원인으로는 충·방전시 높은 전압에 도달할 때 유기 전해질의 분해, 전해액에 Mn이 용해되어 Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에서 Mn의 결핍 발생( $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$ )과 방전된 Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>전극에서 Jahn-Teller distortion에 기인한다[15].

#### 4. 결 론

1차 열처리온도(300~600°C)와 2차 열처리온도(650~900°C)를 변화하여 스피넬 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 제조하였다. 열처리한 변화하여 제조한 시료와 리튬 금속을 전극으로 사용하고 전류를 0.45mA/cm<sup>2</sup>로 인가하여 충·방전을 수행하였을 때 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1차 열처리 온도를 증가시키면서 제조한 스피넬 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 격자상수와 내부 원자간거리는 선형적으로 증가하고 있다.
- 1차 열처리 온도를 200~600°C까지 변화한 경우 온도가 상승함에 따라 충·방전 용량이 증가하였고 10회 사이클 이후에는 350°C에서 열처리한 시료가 우수한 특성을 보였고 용량손실도 가장 적었다.
- 2차 열처리 온도를 650~850°C까지 변화하여 제조한 스피넬 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 방전용량이 750°C까지 증가하였고 그 이상의 온도에서는 산소 손실의 결과로서 용량이 감소되었다.
- 리튬염(LiOH)과 CMD를 출발물질로 하여 스피넬 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 제조하였을 경우 1차 열처리 온도는 350°C, 2차 열처리 온도는 750°C에서 용량이 높게 나타났다.

#### 참 고 문 헌

- [1] G.G.Amatucci, J.M.Tarascon, D.Larcher and L.C.Klein, "Synthesis of electrochemically active LiCoO<sub>2</sub> and LiNiO<sub>2</sub> at 100°C", Solid State Ionics, Vol. 84, pp. 169-180, 1996.
- [2] S.Yamada, M.Fujiwara and M.Kanda, "Synthesis and properties of LiNiO<sub>2</sub> as cathode material for secondary batteries", J. Power Sources, Vol. 54, pp. 209-213, 1995.
- [3] J.Cho, J.Guan and M.Liu, "Electrochemical properties of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite electrode in cells based on glass-polymer composite electrolytes", Solid State Ionics, Vol. 95, pp. 289-294, 1995.
- [4] S.Bach, M.Henry, N.Baffier and J.Livage, "Sol-Gel Synthesis of Manganese Oxides", J. Solid State Chem., Vol. 88, pp. 325-333, 1990.
- [5] W. Liu, K. Kowal and G. C. Farrington, "Electrochemical Characteristics of Spinel Phase LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Based Cathode Materials Prepared by the Pechini Process", J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No.11, pp. 3590-3596, 1996.

- [6] 芳尾眞辛, “リチウムイオン二次電池-材料と応用-”, 日刊工業新聞社, 1996.
- [7] Y.Xia and M.Yoshio, “Optimization of Spinel  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  as a 4V Li-Cell Cathode in Terms of a Li-Mn-O Phase Diagram”, J. Electrochem. Soc., Vol. 144, No. 12, pp. 4186-4194, 1997.
- [8] L.Guhua, H.Ikuta, T.Uchida and M.Wakihara, “The Spinel Phases  $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (M=Co, Cr, Ni) as the Cathode for Rechargeable Lithium Batteries”, J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 1, pp. 178-182, 1996.
- [9] J.M.Tarascon, E.Wang, F.K.Shokooki, W.R.Mckinnon and S.Colson, “Li metal-free rechargeable batteries based on  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  cathodes( $0 \leq x \leq 1$ ) and carbon anode”, J. Electrochem. Soc., Vol. 138, No. 10, pp. 2859-2864, 1991.
- [10] M.Tabuchi, K.Ado, C.Masquelier and I.Matsubara, “Electrochemical and magnetic properties of lithium manganese oxide spinels prepared by oxidation at low temperature of hydrothermally obtained  $\text{LiMnO}_2$ ”, Solid State Ionics, Vol. 89, pp. 53-63, 1996.
- [11] G.Postoia, D.Zane and Y.Zhang, “Some Aspects of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Electrochemistry in the 4 Volt Range”, J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No. 8, pp. 2551-2577, 1995.
- [12] T.Tsumura, A.Shimizu and M.Inagaki, “Lithium extraction /insertion from  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -effect of crystallinity”, Solid State Ionics, Vol. 90, pp. 197-200, 1996.
- [13] Y.Gao and J.R.Dahn, “Correlation between the growth of the 3.3V discharge plateau and capacity fading in  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  materials”, Solid State Ionics, Vol. 84, pp. 33-40, 1996.
- [14] 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, Vol. 95, pp. 289-294, 1997.
- [15] R.G.Gummow, A.Kock and M.M.Thackeray, “Improved capacity retention in rechargeable 4V lithium/lithium-manganese oxide(spinel) cells”, Solid State Ionics, Vol. 69, pp. 59-67, 1994.

## 저자 소개



한 태 희(韓 太 熙)

1964년 7월 20일 생. 1991년 전북대 금속공학과 졸업, 1991년 전북대 대학원 전기공학과 졸업(석사), 현재 동대학원 전기공학과 박사과정 수료.



한 병 성(韓秉誠)

1951년 12월 22일 생. 1975년 전북대 공대 전기공학과 졸업. 1981년 전북대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1988년 프랑스 루이파스퇴르대학 박사학위 취득. 1988년 프랑스 CNRS(프랑스 국립과학연구소)연구원. 현재 전북대 공대 전기공학과 교수 및 공업기술연구소 연구원.

## 민형식(閔亨植)

1958년 11월 15일 생. 1981년 단국대 화학과 졸업, 1986년 단국대 대학원 화학과 졸업(석사), 현재 한국표준연구원 연구원.