

## Effect of Ti substitution on electrochemical properties of $\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$ synthesized by solid state reaction

Kwang-Taek Hwang, Marca M. Doeff\*, Abraham Anapolsky\* and Thomas J. Richardson\*\*

*Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Pottery Research Center, Seoul 153-023, Korea*

*\*Materials Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA 94720 USA*

*\*\*Environmental Energy Technologies Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA 94720 USA*

(Received August 8, 2000)

**Abstract**  $\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$  cathode material has high reversibility during lithium insertion processes and is not easily damaged through over-charging or over-discharging.  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  is often present as an impurity phase, and reduce the electrochemical capacity of electrode because this phase is electrochemically inert. Adding of excess NaOH reduced the  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  to the content under undetectable by X-ray diffraction. Because the capacity can be increased in the cathode materials with larger unit cell, some of the manganese was replaced with titanium having larger ion size, and powders with the formula  $\text{Li}_{0.44}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$  (where  $y = 0.11, 0.22, 0.33, 0.44, \text{ and } 0.55$ ) was synthesized and characterized. A maximum reversible capacity of 150 mAh/g was obtained for  $\text{Li}/\text{P}(\text{EO})_8\text{LiTFSI}/\text{Li}_{0.44}\text{Ti}_{0.22}\text{Mn}_{0.78}\text{O}_2$  cells in electrochemical potential spectroscopy (ECPS) experiments. Cells with the titanium-doped manganese oxides exhibited a fade rate of 0.12% or less per cycle.

## 고상반응법에 의해 제조된 $\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$ 의 전기화학적 성질에 미치는 Ti 치환의 영향

황광택, Marca M. Doeff\*, Abraham Anapolsky\*, Thomas J. Richardson\*\*

요업기술원, 도자기센터, 서울, 153-023

\*로렌스 버클리 국립 연구소 재료과학부, 버클리, 캘리포니아, 94720 미국

\*\*로렌스 버클리 국립 연구소 환경에너지부, 버클리, 캘리포니아, 94720 미국

(2000년 8월 8일 접수)

**요약**  $\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$  양극재료는 리튬의 삽입과정에서 높은 가역성을 가지며 과충전이나 과방전 과정에서 쉽게 손상되지 않는다.  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 가 불순물로 자주 나타나며 전기화학적으로 비활성이기 때문에 전극의 전기화학적 용량을 감소시킨다. 잉여의 NaOH 첨가는  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 를 X선 회절에 검출되지 않는 정도로 낮추었다. 용량 증가는 큰 단위세포를 가지는 양극재료에서 얻어질 수 있으므로, 망간의 일부를 이온반경이 큰 티타늄으로 치환하였으며,  $\text{Li}_{0.44}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ (여기서  $y = 0.11, 0.22, 0.33, 0.44, 0.55$ ) 조성의 분말들을 합성하여 특성을 평가하였다. ECPS 실험결과  $\text{Li}/\text{P}(\text{EO})_8\text{LiTFSI}/\text{Li}_{0.44}\text{Ti}_{0.22}\text{Mn}_{0.78}\text{O}_2$  전지에서 150 mAh/g의 최대 가역용량 값이 얻어졌다. 티타늄이 치환된 망간산화물을 사용한 전지는 충방전당 0.12%나 그 이하의 용량감소를 나타내었다.

### 1. 서론

리튬이차전지의 양극(cathode)재료로서 리튬망간산화물은 경제적, 환경적인 이점 때문에 많은 연구가 진행되어 왔다 [1-3]. 스핀넬 구조를 가지는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 초기 용량(capacity)이 작고 충방전시 용량감소가 단점으로 지적되어 왔다. 따라서 새로운 양극재료에 대한 연구가 진행되고 있다. 그 중 하나가  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 로서 고상반응법이나 glycine-nitrate combustion법으로 제조되고 있으며 [4, 5], 합성한 상태나 리튬이온교환한 상태( $\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$ )로 리튬이차전지의 양극재

료로 사용된다. 특히  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 에서 이온교환에 의해 합성된  $\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$  재료는 높은 삽입-탈삽입(intercalation-deintercalation) 재현성을 보이며 과충방전시 용량감소가 작은 특징을 가진다 [4-6]. 또한 400°C 이하에서는 스핀넬 상으로 전이되지 않는 안정성이 있으며, 고온에서의 충방전시 용량감소가 작다는 장점을 가진다 [7]. Orthorhombic  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 는 모상인  $\text{Na}_4\text{Mn}_5\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ 와 유사한 이중 터널 구조를 가진다 [8]. 즉  $\text{MnO}_5$  square pyramid와  $\text{MnO}_6$  octahedra가 모서리와 꼭지점을 공유하여 단위구조당 하나의 큰 "S"자 모양의 터널과 두 개의 오각형 터널을 이룬

다. 터널구조는 삽입, 탈삽입시 응력에 견딜 수 있게 되어 강건한 이점을 가지므로[5, 6] 전기자동차에 응용이 가능하다.

$\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  양극재료는 Na와 Mn 출발물질을 혼합하여 750°C 이상의 열처리로 쉽게 합성된다. 합성한 분말에서 미반응 물질인  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 가 X선회절(XRD)에서 쉽게 검출될 정도로 잔존하는데 이는 전기화학적으로 비활성인 물질로서 충방전 과정에서 전기화학적 용량감소의 원인이 된다. Na가 excess로 첨가되면  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 의 양은 감소하지만 XRD로 검출되는 정도까지 잔존한다[5]. 본 연구에서는 NaOH를 합성한 분말에 첨가하여 미반응상을 감소시키고자 하였다. 터널구조의 양극재료는 단위격자가 커지면 충방전 용량이 증가될 수 있으므로 Mn을 천이금속 원소로 치환하는 연구를 수행하였다. 천이금속 중 Ti를 첨가하여  $\text{Li}_{0.44}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$  ( $y = 0.11, 0.22, 0.33, 0.44, 0.55$ ) 물질을 합성하였으며, 이에 따른 전기화학적 특성변화를 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

출발원료는  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 사용하였으며 조성은  $\text{Na}_{0.44}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ 로  $y$ 를 0, 0.11, 0.22, 0.33, 0.44, 0.55로 변화시켰다. 출발원료를 볼밀로 혼합하였으며, 혼합 슬러리를 건조하고 마노 유발에서 분쇄한 후 혼합분말을 알루미늄 도가니에 넣고 750°C에서 10시간 열처리하였다. Rietveld법으로 정량분석을 수행하여 미반응  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 와 반응할 수 있는 Na양을 계산하였고, NaOH를 첨가하여 같은 조건으로 재열처리 하였다.

$\text{Li}_{0.44}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ 상을 얻기 위하여 용융염법으로 이온교환을 하였다. 용융염은 68 mol%의  $\text{LiNO}_3$ 와 32 mol%  $\text{KNO}_3$ 를 혼합하여 사용하였으며, 용융점인 200°C에서 합성된 분말과 혼합하여 48시간 열처리하였다. 냉각 후 고화한 용융물을 증류수에 세척하였으며, 여과지를 사용하여 여과하고 건조하였다. 이온교환된 분말의 조성은 유도결합플라즈마(ICP, Earth Sciences Division, LBL)로 분석하였다.

합성분말의 결정상은 XRD(Siemens D5000 diffractometer)를 사용하여 분석하였고, 격자상수는 Rietveld 프로그램(Powder Cell 2.0 Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany)을 사용하여 계산하였다.

측정용 전지(cell)의 양극재료는 사이클로헥산에 합성된 양극분말과 활물질(electroactive material)인 아세틸렌 블랙(Chevron Chemical Co., Cedar Bayou Plant, Baytown TX), ethylene/propylene/diene terpolymer (EPDM, Aldrich Chemical Co.)를 79 : 20 : 1의 비율로 혼합하여 제조하였다. 얻어진 슬러리는 스테인레스제 디스크나 카본

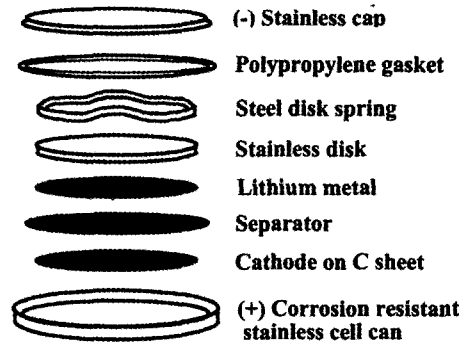


Fig. 1. Schematic diagram of coin cell configuration.

paper(Lydall Technimat 6100-035) 위에 도포하여 진공 오븐에서 충분히 건조하였으며, 건조된 양극의 양은 5~15  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 이었다. Coin type의 전지는 스테인레스제 캔 위에 제조한 전극, separator(Celgard 3401), Li 전극(Cyprus-Foote Mineral Co., NC), 스테인레스 디스크 순으로 적층하였고, 이들을 밀착하기 위하여 스프링을 사용하였다. 이때 사용한 전해액은 1 : 2 EC/DMC에 1 M  $\text{LiPF}_6$ 이었으며 Fig. 1에 coin cell의 모식도를 나타내었다.

폴리머 전해질( $\text{PEO}$ ) $_8$  $\text{LiTFSI}$ )을 제조하였으며[4], 전기화학적 특성측정 전에 convection 오븐에서 85°C로 최소한 한시간 유지하였다. Galvanostatic과 potentiostatic 실험은 MacPile II 프로그램(Bio-Logic, France)을 사용하였으며, 전압범위는 전해질과 적합하도록 3.5~2.5 V vs. Li로 하였고, electrochemical potential spectroscopy (ECPS) 실험은 10 mV/4시간 간격으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

ICP로 분석한 분말의 조성은 몰비로 0.47Li : 0.027Na : 0.0037K : 99.50Mn이었으며, Ti를 함유한 분말은 용융이 어려워 분석할 수 없었다. 이 결과에서 보면 용융염법에 의해 대부분의 Na가 Li으로 치환되었음을 알 수 있다.

합성한 분말과 이온교환한 분말의 XRD 결과는 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. Ti가 55% 치환된 분말을 제외하고 NaOH의 첨가는 미반응상인  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 를 XRD로는 검출되지 않을 정도로 줄일 수 있었다. 사용된 NaOH는 증류수에 용해하여 분말과 쉽게 혼합되며, 열처리과정에서 용제 역할을 하는 것으로 판단된다.  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 에서 Mn은 44%까지 Ti로 치환되었으며, 그 이상에서는 층상구조를 가지는  $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_2$  상이 나타났다. Li 이온으로 이온교환된 분말의 XRD 피크는 2θ가 큰 쪽으로 이동하였는데 이는 Li 이온이 Na 이온에 비해 작은 것에 기인한다.

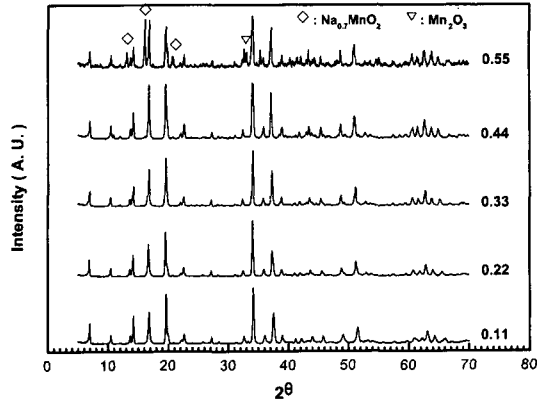


Fig. 2. XRD patterns of  $\text{Na}_{0.44}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$  powders, digit means y value.

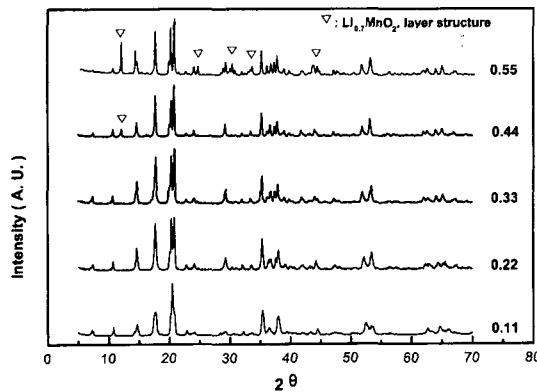


Fig. 3. XRD patterns of  $\text{Li}_{0.44}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$  powders, digit means y value.

$\text{Li}_{0.44}\text{Ti}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$  분말에서도 층상구조의  $\text{Li}_{0.70}\text{MnO}_2$  상이 검출되었다.

Table 1은 Rietveld법으로 분석한 Na와 Li를 함유하는 시료의 격자상수와 단위포 체적 값이다. 격자부피는 Ti의 치환량이 많아짐에 따라 증가하는 데 이는  $\text{Ti}^{3+}$ 와  $\text{Ti}^{4+}$

Table 1  
Unit cell parameters of Ti-substituted  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  and  $\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$  powders from Rietveld analysis

Composition	Parameter a (Å)	b (Å)	c (Å)	cell volume (Å <sup>3</sup> )
$\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$	9.12	26.38	2.83	680.9
$\text{Na}_{0.44}\text{Ti}_{0.11}\text{Mn}_{0.89}\text{O}_2$	9.13	26.43	2.84	685.1
$\text{Na}_{0.44}\text{Ti}_{0.22}\text{Mn}_{0.78}\text{O}_2$	3.19	26.52	2.86	696.0
$\text{Na}_{0.44}\text{Ti}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$	9.21	26.51	2.87	701.6
$\text{Na}_{0.44}\text{Ti}_{0.44}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$	9.19	26.52	2.87	699.0
$\text{Na}_{0.44}\text{Ti}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$	9.27	26.60	2.89	712.0
$\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$	8.92	24.09	2.83	607.9
$\text{Li}_{0.44}\text{Ti}_{0.11}\text{Mn}_{0.89}\text{O}_2$	8.84	24.88	2.81	616.9

이온이  $\text{Mn}^{3+}$ 와  $\text{Mn}^{4+}$  이온보다 크기 때문이다. XRD 결과에서와 같이 Li 이온으로 교환된 분말의 단위격자부피가 작게 나타났다. 따라서 Ti로 치환되고 작은 이온반경의 Li로 이온교환된 시편을 양극재료로 사용한 전지의 용량이 클 것으로 예상된다[5].

ECPS는 이온삽입 과정의 정보를 얻는데 사용되며 리튬이온의 확산계수와 pseudo-open circuit voltage(OCV) 값을 얻을 수 있다[9]. 폴리머 전해질을 사용한  $\text{Li}/\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 는 ECPS 결과에서 리튬이온의 삽입과정에서 우수한 가역 특성을 보였다[10]. 측정 전압을 2.5와 3.5 V 사이로 했을 때 용량은 80~90 mAh/g이었으며, 충방전에 따른 용량감소는 아주 작게 나타났다. 리튬이온 확산계수는 ECPS 결과의  $i^{1/2}$ 와  $t$ 로부터 계산하면 2.5 V 이하에서  $10^2$  order, 3.4 V 이상에서  $10^4$  order 작게 나타났다[11]. Galvanostatic 방전시 이온 용량에 비해 낮은 용량값을 나타내는 것은 설정한 전압의 양 끝부분에서 리튬이온의 낮은 확산에 기인하는 것으로 이러한 현상은 “kinetic effect”라고 한다[5]. 합성한 상태의  $\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$  분말과 이 분말을 마찰분쇄기로 분쇄한 후  $\text{Li}/1\text{M LiPF}_6$ , 1:2 EC-DMC/ $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  전지에서 용량은 각각 80과 125 mAh/g의 값을 나타냈다. 분쇄한 시편에서 용량의 증가는 분말의 평균입경이 감소하므로써 리튬이온의 확산 경로 길이가 감소한 것에 기인하는 것이다[10].

Fig. 4는 85°C에서 측정된  $\text{Li}/\text{P}(\text{EO})_8\text{LiTFSI}/\text{Li}_{0.44}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$  전지의 pseudo-OCV를 나타낸 것이다. Ti의 치환은 방전특성을 변화시켜 대부분의 용량이 3.4~2.8 V vs. Li 영역에서 얻어지고 있다. Ti가 22%까지 치환된 경우 전압 곡선은 평탄영역이 길어져 용량이 증가하였다.

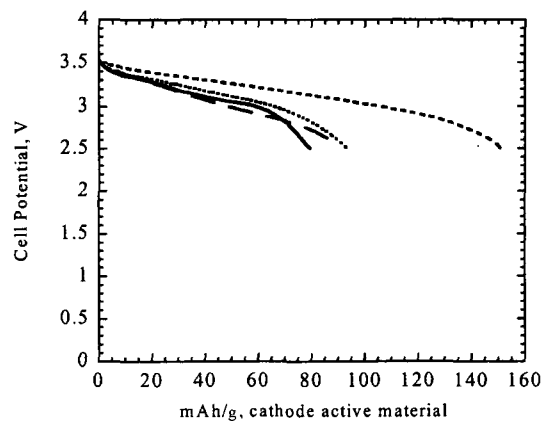


Fig. 4. Pseudo-open circuit voltage profiles obtained from electrochemical potential spectroscopy experiments on  $\text{Li}/\text{P}(\text{EO})_8\text{LiTFSI}/\text{Li}_{0.44}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$  cells at 85°C;  $y = 0$  (—),  $y = 0.11$  (···),  $y = 0.22$  (---), and  $y = 0.44$  (- · -). Cells were stepped 10 mV/4 hours between 3.5 and 2.5 V.

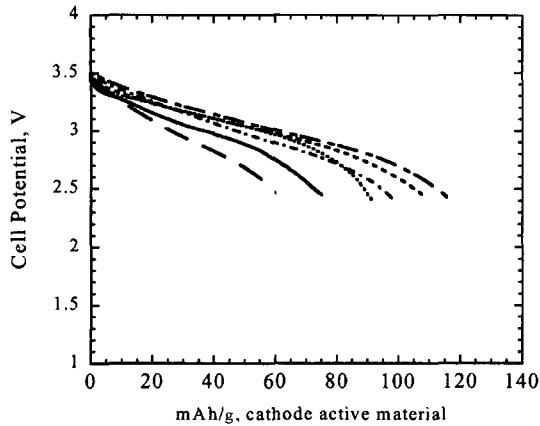


Fig. 5. Galvanostatic discharges for  $\text{Li/P(EO)}_8\text{LiTFSI/Li}_{0.44}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$  cells at  $85^\circ\text{C}$  ( $0.1\text{ mA/cm}^2$ );  $y = 0$  (—),  $y = 0.11$  (···),  $y = 0.22$  (---),  $y = 0.33$  (- · -),  $y = 0.44$  (- - -),  $y = 0.55$  (- · -).

이 조건에서 최대 용량은  $\text{Li}_{0.44}\text{Ti}_{0.22}\text{Mn}_{0.78}\text{O}_2$  조성에서  $150\text{ mAh/g}$ 으로 치환되지 않은 조성에 비해 약 2배의 값을 나타내었다. 치환량이 44% 이상에서는 용량이 감소하는데 Ti의 치환량 증가에 따라 이 물질이 전기화학적으로 활성이지 않으며, 낮은 전기화학적 특성을 보이는  $\text{Li}_{0.70}\text{MnO}_2$  상이 생성되는 것에 기인하는 것으로 판단되었다.

$\text{Li/P(EO)}_8\text{LiTFSI/Li}_{0.44}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$  전지에서  $85^\circ\text{C}$ 에서 측정된 galvanostatic 방전특성은 Fig. 5에 나타내었다. Ti 치환 시편의 용량은  $y = 0.55$ 를 제외하고 치환되지 않은 시편에 비해 높게 나타났다. 그러나 Fig. 4의 결과에 비해서는 낮은 값이었으며, 이는 상기한 kinetic effect에 기인한 것으로 판단되었다. Fig. 6은  $\text{Li/P(EO)}_8\text{LiTFSI/}$

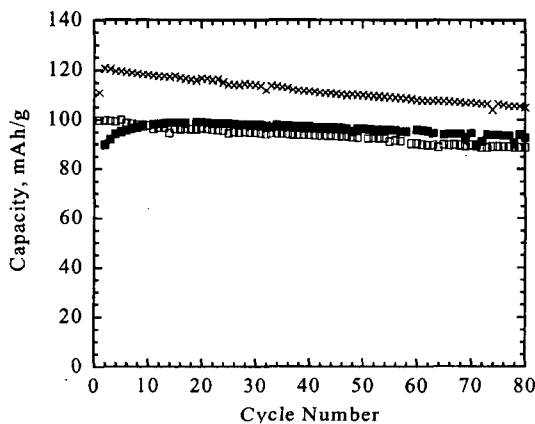


Fig. 6. Capacity of  $\text{Li/P(EO)}_8\text{LiTFSI/Li}_{0.44}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$  cells as a function of cycle number at  $85^\circ\text{C}$ ;  $y = 0.11$  ( $\square$ ),  $y = 0.22$  ( $\times$ ), and  $y = 0.44$  ( $\blacksquare$ ). Cells were discharged between 3.6 and 2.4 V at  $0.1\text{ mA/cm}^2$ .

$\text{Li}_{0.44}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$  전지에서의 충방전 결과이다.  $\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$ 의 경우[5, 10] 초기용량이  $75\text{ mAh/g}$ 으로 낮았고, 충방전에 따라 현저한 용량감소가 나타난 반면, Ti가 치환된 재료는 80회까지 용량감소가 작았으며, 이 가역성은 터널구조의 특성에 기인한 것이다[7, 8]. 약 0.12%/cycle의 용량감소가 Ti가 22% 치환된 재료에서 보였으며 44% 치환된 경우에는 0.07%/cycle의 결과를 얻었다.

높은 용량은 큰 이온반경을 가지는 물질을 치환하거나 분말의 평균입경을 줄임으로써 얻어질 수 있다. 일반적인 PEO-based 폴리머 전해질은 4.0 V 이상에서 산화되는 것이 보고되고 있어 전기화학적 안정성이 낮은 단점이 있다[12]. Ti가 치환된 재료는 2.5~3.5 V vs. Li 영역에서 사용되기 때문에 폴리머 전해질을 사용하는 전지에서 사용될 수 있어 전기자동차용 전지에 응용이 가능할 것으로 판단되었다. 결과적으로 Ti의 치환이 재료의 격자상수를 증가시켜 큰 용량을 얻을 수 있으며, 이 전압 영역에서 좋은 특성을 가지게 된다. 상세한 전기화학적 특성분석과 줄-겔법을 이용하여 평균입경이 작은 분말을 합성하는 연구가 현재 진행 중에 있다.

#### 4. 결 론

$\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$  재료는  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 로부터 이온교환에 의해 제조하였으며, 폴리머 전해질과 조화를 이루는 가역성이 있는 물질이다. 전기화학적 용량을 감소시키는  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 상의 미반응 물질은 NaOH를 사용하여 XRD에서 검출되지 않는 양까지 줄일 수 있었다.  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 에서 Mn을 Ti로 55%까지 치환하였으며, 44%까지는 다른 상이 검출되지 않았다. Ti가 22% 치환된 경우 ECPS 분석결과  $150\text{ mAh/g}$ 의 값이 얻어졌으나 kinetic 효과에 의해 실제 방전 과정에서는 이보다 작은 값을 나타내었다. 이 전지는 80회 충방전까지 용량감소가 작은 우수한 특성을 나타내었다. 또한 분말의 평균입경을 감소시키면 초기용량을 증가시키는 결과를 얻을 수 있다. Ti의 치환은 2.5~3.5 V vs. Li 영역에서 전기화학적 용량을 증가시키고, 우수한 충방전 가역 특성을 가져 전기자동차용 양극재료로의 응용이 가능하다.

#### 감사의 말

This work was supported by the Assistant Secretary for Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of Transportation Technologies, Office of Advanced Automotive Technologies of the U.S. Department of Energy under Contract No. DE-AC03-76SF00098.

## 참 고 문 헌

- [ 1 ] T. Ohzuku, M. Kitagawa and T. Hirai, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 769.
- [ 2 ] J.N. Reimers, E.W. Fuller, E. Rossen and J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 3396.
- [ 3 ] R. Koksang, J. Barker, H. Shi and M.Y. Saidi, *Solid State Ionics* 84 (1996) 1.
- [ 4 ] M.M. Doeff, M.Y. Peng, Y. Ma and L.C. de Jonghe, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) L145.
- [ 5 ] M.M. Doeff, T.J. Richardson and L. Kepley, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 2507.
- [ 6 ] A.R. Armstrong, H. Huang, R.A. Jennings and P.G. Bruce, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 255.
- [ 7 ] T.J. Richardson and P.N. Ross, 194th Electrochem. Society Meeting, Boston, MA 1998, Vol. 98-2, Abstract No. 130.
- [ 8 ] W.G. Mumme, *Acta Crystallogr. B24* (1968) 1114.
- [ 9 ] A.H. Thompson, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 608.
- [ 10 ] M.M. Doeff, K.T. Hwang, T.J. Richardson and L.C. de Jonghe, 196th Electrochem. Society Meeting, Hawaii, 1999, Vol. 99-2, Abstract No. 184.
- [ 11 ] J. Wen, B.A. Boukamp and R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 2258.
- [ 12 ] C.A. Vincent, *Prog. Solid St. Chem.* 17 (1987) 145.