

단순화한 연소법에 의해 합성한 $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_4$ 와 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 혼합물의 전기화학적 특성

송명엽[†] · 권익현 · 김훈욱

전북대학교 신소재공학부 공학연구원 신소재개발연구센터
(2004년 1월 19일 접수; 2004년 9월 6일 승인)

Electrochemical Properties of $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_4$ and $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ Mixtures Prepared by a Simplified Combustion Method

MyoungYoup Song,[†] IkHyun Kwon, and HunUk Kim

Division of Advanced Materials Engineering, Research Center of Advanced Materials Development,
Engineering Research Institute, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea

(Received January 19, 2004; Accepted September 6, 2004)

초 록

단순화한 연소법에 의해 합성한 $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_4$ 와 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 의 혼합물의 전기화학적 성질을 알아보기 위하여, 30분 동안 milling하여 $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_4$ -x wt% $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ (x=9, 23, 33, 41, and 47) 조성의 혼합물을 제조하였다. x=9 조성의 전극이 비교적 큰 초기방전용량(109.9 mAh/g at 0.1C)과 좋은 사이클 성능을 가지고 있었다. 사이클링에 따른 혼합물 전극의 방전용량 감소는 주로 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 의 퇴화에 기인한다고 생각된다. $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 의 퇴화는 $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_4$ 로부터 용해된 Mn이 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 입자를 둘러싸서(coating) 일어나는 것으로 판단된다.

ABSTRACT

$\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_4$ and $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ synthesized by a simplified combustion method had good electrochemical properties. Mixtures $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_4$ -x wt% $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ (x=9, 23, 33, 41, and 47) were prepared by milling for 30 min and their electrochemical properties were investigated. The electrode with x=9 had a relatively large first discharge capacity (109.9 mAh/g at 0.1C) and good cycling performance. The decrease in the discharge capacity of the mixture electrodes with cycling is considered to result mainly from the degradation of $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$, caused by coating of $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ with Mn dissolved from $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_4$.

Key words : $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_4$, $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$, A simplified combustion method, Mixture electrodes, First discharge capacity, Cycling performance, Degradation of $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$

1. 서 론

리튬전지의 응용을 위해 리튬 이온이 층간 삽입 가능한 재료로 연구되어온 물질로는 금속 칼코겐화합물(TiS_2 , MoS_2 , NbSe_3)과 전이금속 산화물(MnO_2 , V_6O_{13} , LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4) 등이 있다. 이들 중 리튬 이온전지의 양극재료로는 금속 칼코겐화합물보다 비교적 작동전압(~4 V)이 높은 LiMn_2O_4 ,¹⁻⁴⁾ LiCoO_2 ,⁵⁻⁷⁾ LiNiO_2 ⁸⁻¹¹⁾가 최근에 활발히 연구되고 있다.

$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 는 스피넬(spinel)구조를 가지고 있으며 3차원

적인 통로를 형성하여 리튬이온이 이동할 수 있는 공간을 제공해 준다. LiMn_2O_4 는 이론용량이 148 mAh/g으로 코발트나 니켈 산화물보다는 낮지만 리튬이 추출될 때의 전압은 4 V 정도로 높고 다른 양극재료보다 가격이 싸며, 합성이 용이하고 환경문제를 감소시키는 장점이 있다.

LiCoO_2 , LiNiO_2 는 리튬과 전이금속 양이온(코발트 또는 니켈)이 산소 이온들로 입방 조밀 배열되어 있는 팔면체 자리에 교대로 위치하는 층상구조를 하고 있다. LiCoO_2 는 합성이 비교적 쉬운 것으로 알려져 있고 이미 상용화되어 있으나, Co의 가격이 비싸고 독성을 가진다는 단점이 있다. 반면에 LiNiO_2 는 합성 시에 Li와 Ni의 구조적 무질서화(disordering)로 인하여 이상적인 구조를 갖는 물질의 제조가 어려운 것으로 알려져 있다. 또한, LiCoO_2 는 이론용량이 274 mAh/g이지만 리튬 이온이 약 0.5 Li^+ /mol

[†]Corresponding author : MyoungYoup Song
E-mail : songmy@chonbuk.ac.kr
Tel : +82-63-270-2379 Fax : +82-63-270-2386

이상 추출되었을 경우에는 구조적 제한 때문에 가역적인 리튬의 충전 삽입/추출된 양이 적어서 실제 최대 용량은 150 mAh/g 정도이다. 이 물질은 전도도가 크브로(실온에서 $10^2 \sim 1$ S/cm) 도전체인 탄소의 함량이 적어도 되고, 합성이 비교적 쉽다는 장점을 지니고 있으나, 코발트의 가격이 비싸다는 점과 충전된 상태에서 열적 안정성이 떨어져서 가열되면 격자산소가 탈리되는 문제점을 가지고 있다. LiNiO_2 와 LiCoO_2 의 단점을 극복하기 위하여 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 고용체가 연구되어 왔다.¹²⁾

전열처리 단계가 생략된 단순화한 연소법에 의하여 LiNO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_2\text{CONH}_2(\text{urea})$ 로부터 $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_y\text{O}_4$ ($y=0.00, 0.04, \text{ and } 0.08$)를 합성하여 전기화학적 특성을 조사하였는데, $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_4$ 가 비교적 높은 방전용량과 우수한 사이클 특성을 나타내었다.¹³⁾ 또한 단순화한 연소법에 의하여 LiNO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_2\text{CONH}_2(\text{urea})$ 를 사용, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 를 합성하여 전기화학적 특성을 조사하였는데, $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 조성이 우수한 전기화학적 특성을 나타내었다.¹⁴⁾

본 연구에서는 단순화한 연소법에 의하여 합성한 $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_4$ 와 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 를 혼합하여 $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_4$ -x wt% $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ ($x=9, 23, 33, 41, \text{ and } 47$) 조성의 혼합물 전극을 제작하여 전기화학적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

$\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_4$ 는 선행의 연구결과를 토대로 다음의 합성조건을 사용하였다. LiNO_3 (Aldrich, USA), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, Aldrich, USA), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98+%, Aldrich, USA), $\text{NH}_2\text{CONH}_2(\text{urea})$ (98%, Aldrich, USA)을 각각 정량하여 증류수와 함께 교반기로 균일한 용액을 만들었다. 두 번에 걸쳐 승온 속도 100°C/h 로 가열하여 750°C 에서 24 h 동안 소결한 후 50°C/h 로 냉각하였다. 이상의 합성은 모두 대기분위기에서 수행하였다.

$\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 는 LiNO_3 (Aldrich, USA), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, USA), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98+%, Aldrich, USA), NH_2CONH_2 (98%, Aldrich, USA)를 사용하여 합성하였다. 기본적인 합성법은 $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_4$ 와 동일하게 하였으며, 출발물질을 원하는 조성으로 혼합하여, 이 혼합물을 urea/nitrate 볼비 3.6으로 공기 중 800°C 에서 12시간동안 하소하였다.

$\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_4$ -x wt% $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ ($x=9, 23, 33, 41, \text{ and } 47$) 조성의 혼합물전극재료는 SPEX mill을 사용하여 제조하였다. 시료는 $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_4$ 1 g을 기준으로 각각의 무게비율로 20 ml vial에 장입되었으며 지름 3 mm의 ZrO_2 볼을 사용하였다. Milling은 15 min, 30 min, 2 h, 4 h 그리고 8 h동안 수행하였다.

전기화학적 특성을 측정하기 위한 셀(2016 coin type)은

Ar 가스가 채워져 있는 건조상자에서 제작하였다. 양극은 합성한 양극산화물의 혼합물, 도전제로 acetylene black, 그리고 결합제(binder)로는 NMP를 용매로 한 PVDF 혼합용액을 각각 85%, 10%, 5%의 무게비로 혼합하여 제작하였으며 Al 포일(Al foil)위에 도포하였다. 음극으로는 리튬 포일(Li foil)을 사용하며, 분리막(separator)은 유리-필터(glass-filter; Wattman GF/F)를 사용하였다. 그리고 전해질은 EC(ethylene carbonate)와 DEC(diethyl carbonate)가 부피비로 1:1인 유기용매에 1 M LiPF_6 가 녹아 있는 전해질을 사용하였다.

전기화학적 특성을 측정하기 위하여 정전류 측정 시스템(galvanostatic measurement system)을 사용하였다. 정전류 측정 시스템을 이용한 전지의 충·방전 실험은 상온에서 0.1C(이론용량 : LiMn_2O_4 , LiNiO_2 (148, 180 mAh/g))로 전류를 흘려주면서 3.0~4.4 V의 전압영역에서 측정하였다. 양극 산화물의 혼합물 각 조성에 대해 충·방전 사이클 수에 따른 방전 용량의 변화를 조사하였다.

합성한 양극 산화물의 결정 구조 분석을 위해서 X-선 회절 패턴(pattern)을 Cu-K α 선을 사용하여 측정하였다. 주사속도 $4^\circ/\text{min}$, 회절각범위 $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ 에서 측정하였다. 주사 전자 현미경(SEM; JEOL, JSM-6400)을 사용하여 시료 입자의 형태 및 크기를 관찰하였다. 혼합된 양극 산화물질은 milling의 정도와 물성을 알아보기 위하여 XRD와 SEM 분석을 하였다. 그리고 EPMA(Electron Probe Microanalysis, 전자침 미세분석)를 통하여 시료 내에 형성된 미세상을 분석하였다.

Fig. 1은 $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_4$ -x wt% $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ ($x=9, 23, 33, 41, \text{ and } 47$) 혼합물 전극의 실험과정을 보여주고 있다.

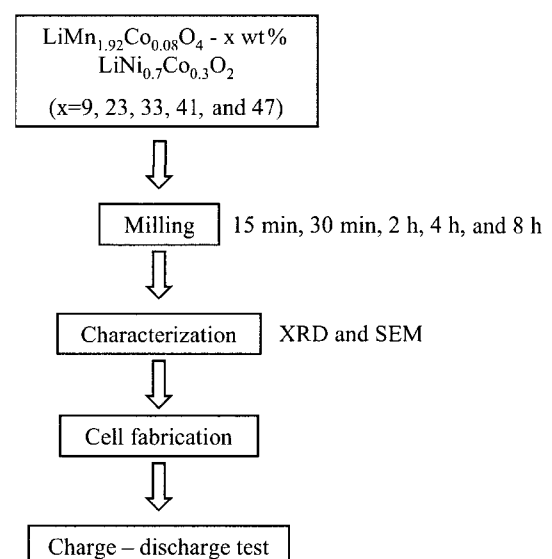


Fig. 1. Experimental procedure for the $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_4$ -x wt% $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ mixtures.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 를 33 wt% 첨가하여 여러 시간에 milling한 시료의 X-선 회절 pattern을 보여준다. 두 양극물질을 milling한 결과 상변화는 일어나지 않았고 단지 혼합된 상태로 보이며 milling 시간의 증가에 따른 X-선 회절 pattern의 변화는 뚜렷하지 않았다.

Fig. 3은 $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_4$ -33 wt% $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 혼합물 전극을 4 h 동안 milling한 후 EPMA 분석한 결과를 보여준다. Fig. 3(a)는 SEM image, 그리고 Mn, Co, Ni의 분포를 보여준다. Fig. 3(b)는 집합체(cluster)를 보여주는데, 집합체의 두 부분의 spectrum을 Fig. 3(c)와 (d)에 나타내었다. Fig. 3(a)에서 Mn 성분은 균일하게 분포되어 있었고 두 혼

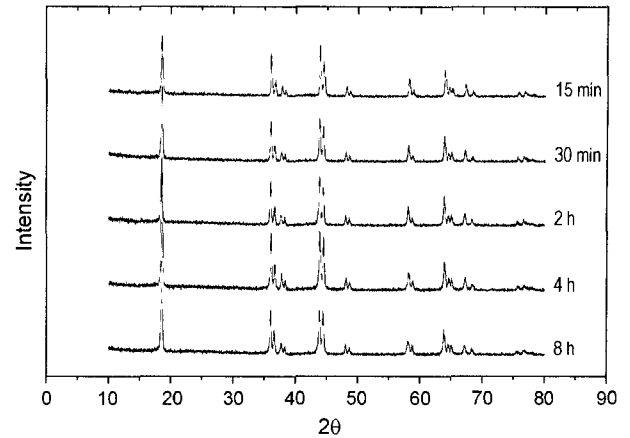


Fig. 2. XRD patterns for $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_4$ -33 wt% $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ after different milling times.

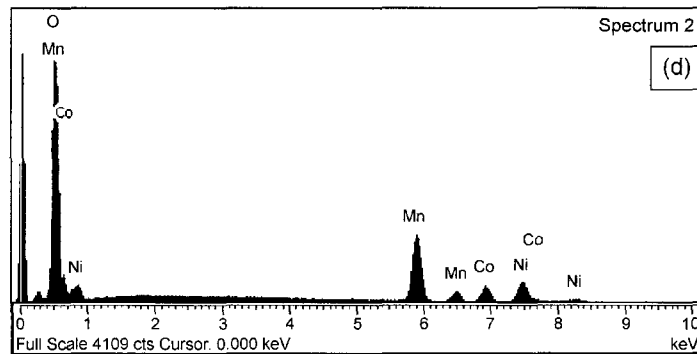
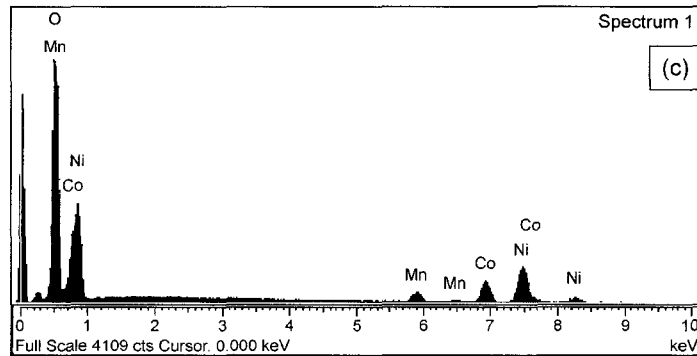
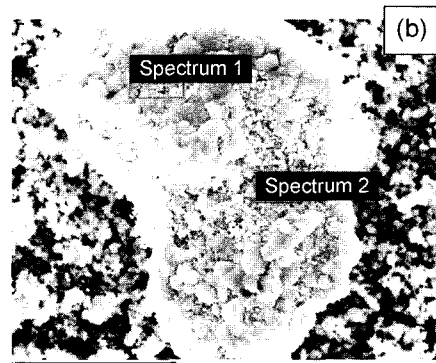
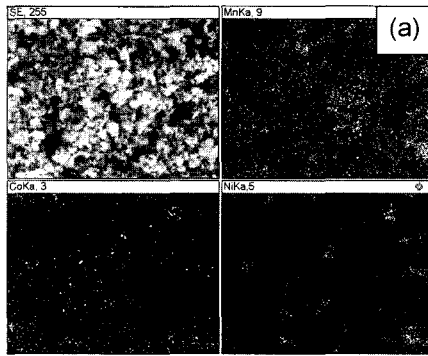


Fig. 3. EPMA results for the $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_4$ -33 wt% $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ after milling for 4 h; (a) SEM image, (b) a cluster, (c) spectrum for the part spectrum 1, and (d) spectrum for the part spectrum 2.

합물질에 포함되어 있는 Co는 함유량이 많은 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 입자가 있는 부분에서 더 많이 관찰되었다. 크기가 큰 입자는 Ni 성분의 위치와 일치하였다. 집합체는 분쇄가 완전하지 못하여 나타나는 것으로 생각되며 작은 입자가 감싸고 있었다. Spectrum 분석결과 두 부분은 각각 Ni과 Mn이 주성분이었다(Fig. 3(c) and (d)).

Fig. 4는 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 를 33 wt% 첨가하여 여러 시간에서 milling한 시료의 0.1C에서의 방전용량의 변화를 방전

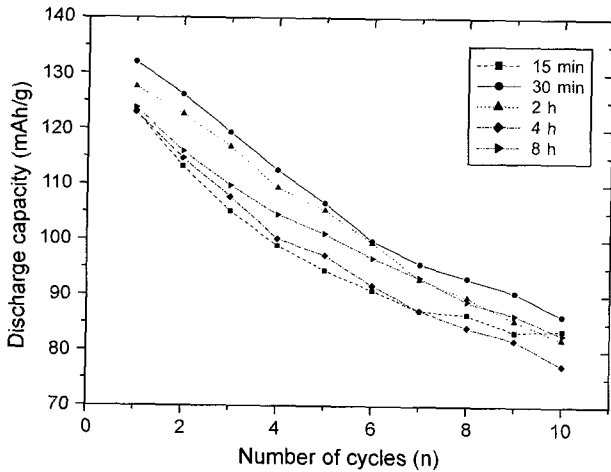


Fig. 4. Variations of discharge capacity at 0.1C with the number of cycles for $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_{4-x}$ 33 wt% $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ synthesized by a simplified combustion method after different milling times.

사이클 수(n)의 함수로 보여준다. Milling시간 15 min, 30 min, 2 h, 4 h 그리고 8 h의 시료의 초기 방전용량은 각각 123.0, 132.0, 127.5, 123.0 그리고 123.7 mAh/g으로 30 min동안 milling한 경우가 가장 큰 값을 나타내었다. 6 번째 사이클까지는 방전용량이 30 min, 2 h, 8 h, 4 h 그리고 15 min 순서로 유지되다가 7번째 사이클에서 2h가 8 h 보다 방전용량이 높아지고 4h와 15 min은 방전용량이 같게 되었다. 2 h와 8 h는 8번째 사이클에서 방전용량의 순위가 바뀌었다가 그 후부터는 유지되었다. 4 h와 15 min은 8번째 사이클부터 15 min이 더 방전용량이 우수하였

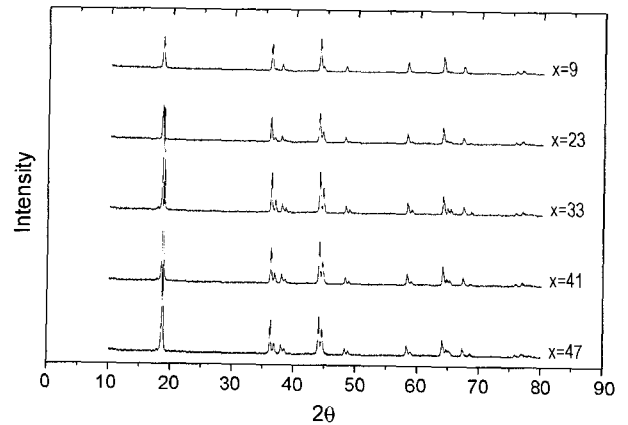


Fig. 5. XRD patterns of $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_{4-x}$ wt% $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ (x=9, 23, 33, 41, and 47) synthesized by a simplified combustion method after milling for 30 min.

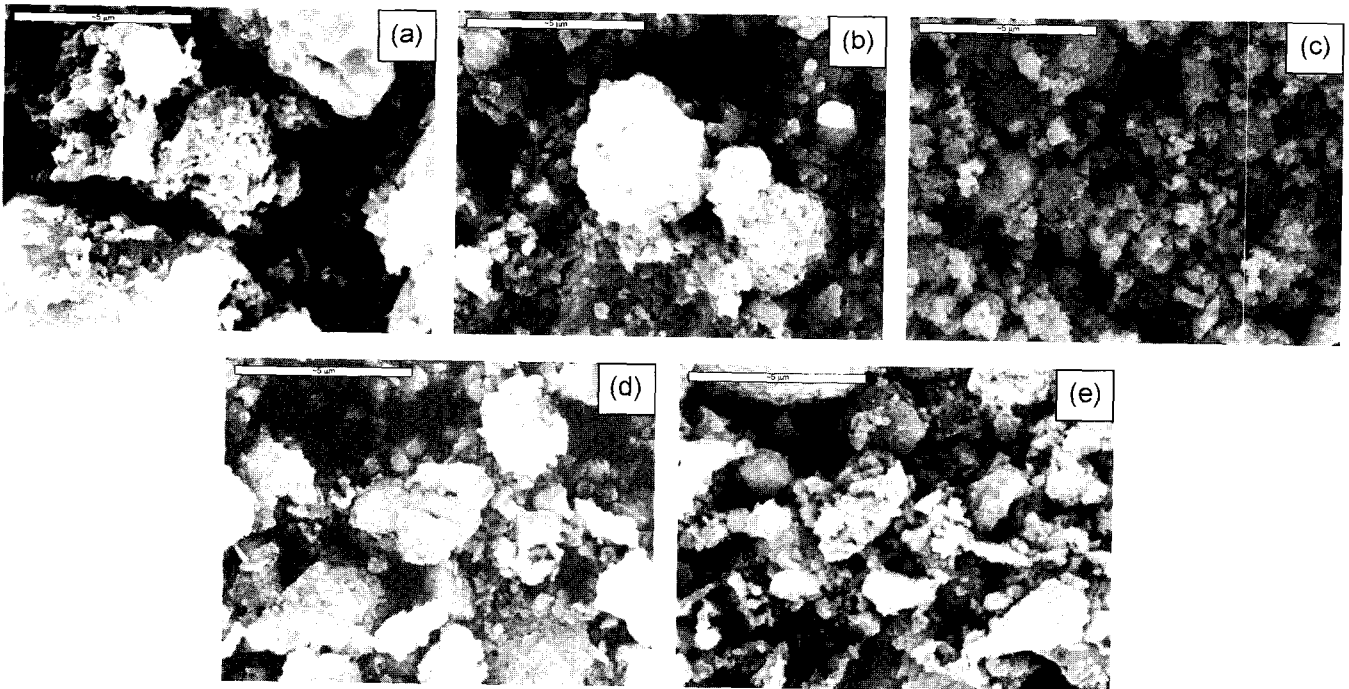


Fig. 6. SEM photographs for $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_{4-x}$ wt% $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ (x=9, 23, 33, 41, and 47) synthesized by a simplified combustion method after milling for 30 min; (a) x=9, (b) x=23, (c) x=33, (d) x=41, and (e) x=47.

다. 30 min milling한 것은 7번째 싸이클 이후에도 다른 milling 시간의 시료보다 방전용량이 높았다. 10번째 싸이클에서의 방전용량은 15 min milling한 경우가 30 min을 제외하고는 2 h, 4 h 그리고 8 h milling한 것보다 높았다.

Fig. 5는 30 min milling한 $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_{4-x}$ wt% $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ ($x=9, 23, 33, 41,$ and 47) 혼합물 전극재료의 X-선 회절 pattern을 보여준다. 혼합비율 9 wt%에서 일부분의 $R\bar{3}m$ 구조 peak가 나타나기 시작하였으며 23 wt%에서는 $R\bar{3}m$ 구조 peak 모두가 관찰되었다. 33 wt%에서 peak 강도가 높아져 그 이후로는 큰 변화가 없었다.

Fig. 6은 30 min milling한 $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_{4-x}$ wt% $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ ($x=9, 23, 33, 41,$ and 47) 혼합물전극재료의 주사전자현미경 사진이다. $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 의 혼합비율이 9 wt%인 경우는 입자들이 서로 엉겨 덩어리져 있었으며 23, 41 그리고 47 wt%에서는 9 wt%에서 보다 덜 엉겨져 있었다. 혼합비율 33 wt%에서는 집합체가 보이지 않고 크고 작은 입자들이 잘 혼합되어 있었다.

Fig. 7은 30 min milling한 $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_{4-x}$ wt% $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ ($x=9, 23, 33, 41,$ and 47) 혼합물전극의 0.1C에서의 방전용량의 변화를 방전 싸이클 수(n)의 함수로 보여준다. $x=9, 23, 33, 41$ 그리고 47인 혼합물전극의 초기방전용량은 각각 109.9, 102.3, 132.0, 107.7 그리고 103.1 mAh/g으로 33 wt% 첨가한 경우가 방전용량이 가장 컸다. 9, 23 wt%의 경우는 싸이클 수 증가에 따른 방전용량 감소가 적었으나 33, 41, 47 wt%의 경우는 싸이클 수 증가에 따른 방전용량 감소가 컸다. 10싸이클에서의 방전용량의 크기는 9, 23, 33, 41 그리고 47 wt% 순서였는데, 각각의 방전용량은 103.2, 90.7, 86.3, 67.0 그리고 63.7 mAh/g이었다. 첨가된 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 의 방전용량을 제외한 $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_4$ 의 방전용량값(milling전의 $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_4 \sim 120$

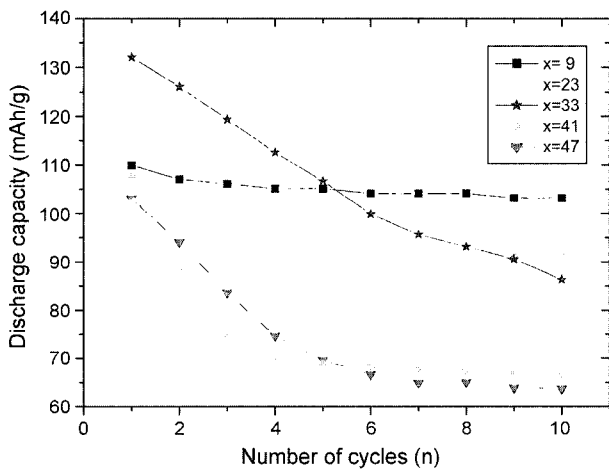


Fig. 7. Variations of discharge capacity at 0.1C with the number of cycles for $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_{4-x}$ wt% $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ ($x=9, 23, 33, 41,$ and 47) synthesized by a simplified combustion method after milling for 30 min.

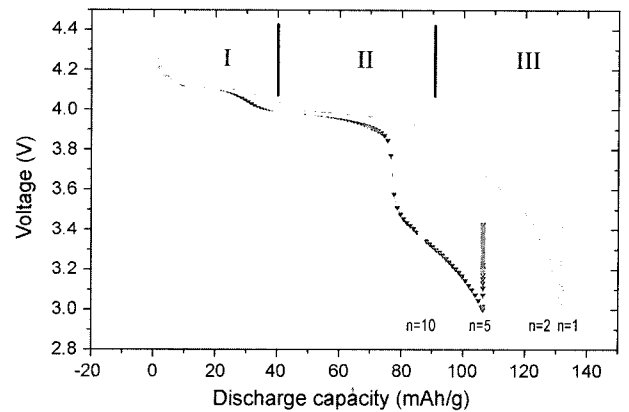


Fig. 8. Variations of voltage vs. discharge capacity curves at 0.1C with the number of cycles for $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_{4-33}$ wt% $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ synthesized by a simplified combustion method after milling for 30 min.

mAh/g(0.1C))을 이론적으로 계산하였는데 각각 109.1, 92.3, 80.0, 70.6 그리고 63.2 mAh/g으로 실험결과 값과 거의 일치하는 것을 알 수 있었다. 이는 milling후 $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_4$ 의 방전용량은 싸이클 수 증가에 따라 감소하지 않은 반면에 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 는 싸이클 수 증가에 따라 방전용량이 급격하게 감소했다고 생각할 수 있다.

Fig. 8은 30 min milling한 $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_{4-33}$ wt% $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 혼합물전극을 0.1C로 충·방전 실험한 결과 중에서 여러 싸이클에서의 방전용량 변화를 전압에 대해서 도시한 것이다. $n=1$ 에서는 전압 감소에 따라 두개의 평형구역(I, II)이 나타나며 그 후에는 평형구역(III)이 뚜렷하지 않고 전압이 서서히 떨어졌다. $n=2$ 에서는 I이 감소하였으며 II, III는 거의 변화가 없었다. $n=5$ 에서는 I, II이 약간 감소하였고 III는 많이 감소하였다. $n=10$ 에서는 I, II는 거의 변화가 없었으나 III는 전압감소가 빠르게 일어나 일부만 남게 되었다. 일반적으로 $\text{LiMn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_4$ 는 충·방전영역 3.5~4.3 V에서 두 개의 평형구역이 존재하며 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 는 충·방전영역 2.8~4.3 V에서 뚜렷한 평형구역을 가지고 있지 않는다. $\text{LiMn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_4$ ($0 < y < 0.08$)의 경우 방전시에 ~3.7 V 이하에서는 극소량의 Li^+ 만이 방전용량에 기여하게 되므로 전압 기울기가 수직에 가깝다. 따라서 싸이클 수 증가에 따른 방전용량 감소는 ~3.8 V 이하에서 주로 일어났으며 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 의 퇴화가 원인이라 사료된다.

Fig. 9는 혼합물 $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_{4-x}$ wt% $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 과 같은 조건에서 30 min동안 milling한 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 의 싸이클 수 $n=1, 2, 5$ 에 대해 전압 대 방전용량 곡선을 보여준다. 초기방전용량은 milling하지 않은 경우(181 mAh/g)보다 작으나 싸이클 수 증가에 따른 방전용량의 감소가 거의 없다.

Fig. 10은 0.1C에서 10회 충·방전 싸이클 후, $\text{LiMn}_{1.92}$

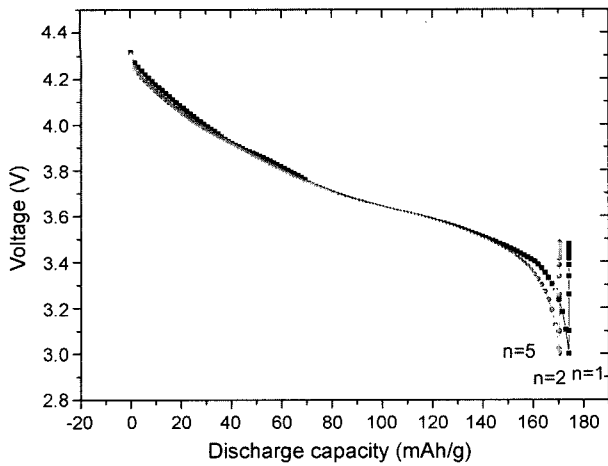


Fig. 9. Voltage vs. discharge capacity curves for $n=1, 2,$ and 5 of $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ after milling for 30 min.

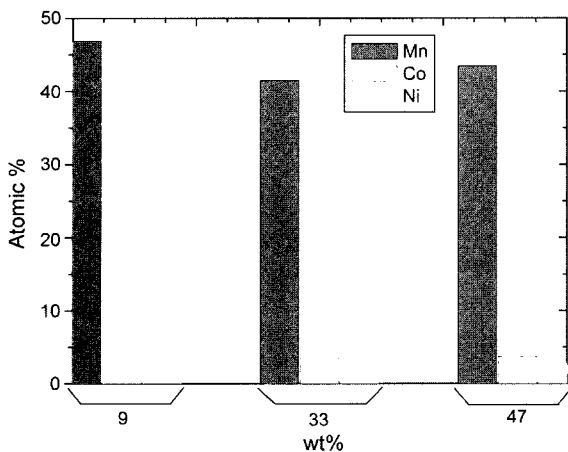


Fig. 10. EPMA results of the electrode surfaces of the $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_{4-x}$ wt% $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ mixtures after 10 charge-discharge cycles at 0.1C.

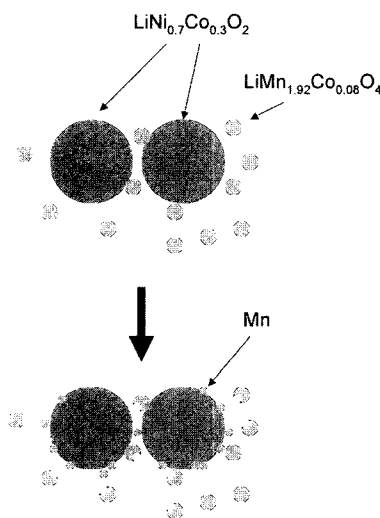


Fig. 11. A diagram for the degradation of $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$.

$\text{Co}_{0.08}\text{O}_{4-x}$ wt% $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 혼합물 전극의 표면의 EPMA 결과를 보여준다. Ni의 원자 퍼센트는, x 값이 증가해도, 비례해서 증가하지 않는다. Mn의 원자 퍼센트는, 높고 거의 일정하게 유지된다.

이 결과들로부터, $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 의 퇴화기구를 Fig. 11과 같이 제시할 수 있다. $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 는, $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_4$ 로부터 용해된 것으로 생각되는 Mn으로 둘러싸여 있고, 둘러싼(coating) Mn의 양은 사이클 수가 증가함에 따라 증가한다. Ni의 원자 퍼센트 증가는 x 값의 증가에 비례하지 않는다(Fig. 10). 둘러싼 Mn은, 리튬이온이 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 로 삽입되거나 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 로부터 탈리하는 것을 방해하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

단순화한 연소법에 의해 $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_4$ 와 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 를 합성한 후 $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_{4-x}$ wt% $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ ($x=9, 23, 33, 41,$ and 47) 조성의 혼합물을 만들어 전기화학적 성질을 조사하였는데, $x=9$ 조성의 전극이 비교적 큰 초기 방전용량(109.9 mAh/g at 0.1C)과 좋은 사이클 성능을 가지고 있었다. $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 의 퇴화기구를 제시하였는데, $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 는 $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_4$ 로부터 용해된 것으로 생각되는 Mn으로 둘러싸여 있고 둘러싼(coating) Mn의 양은 사이클 수가 증가함에 따라 증가한다. 둘러싼 Mn은 리튬이온이 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 로 삽입되거나 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 로부터 탈리하는 것을 방해하는 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(과제번호; R05-2002-000-0860-0)지원으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사합니다.

REFERENCES

1. J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. R. McKinnon, and S. Colson, "The Spinel Phase of LiMn_2O_4 as a Cathode in Secondary Lithium Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **138** 2859-64 (1991).
2. A. R. Armstrong and P. G. Bruce, "Synthesis of Layered LiMnO_2 as an Electrode for Rechargeable Lithium Batteries," *Lett. Nat.*, **381** 499-500 (1996).
3. M. Yoshio, S. Inoue, M. Hyakutake, G. Piao, and H. Nakamura, "New Lithium-Manganese Composite Oxide for the Cathode of Rechargeable Lithium Batteries," *J. Power Sources*, **34** [2] 147-52 (1991).
4. R. J. Gummow, A. de Kock, and M. M. Thackeray, "Improved Capacity Retention in Rechargeable 4 V Lithium/Lithium-Manganese Oxide (Spinel) Cells," *Solid State Ion.*, **69** [1] 59-67 (1994).

5. K. Ozawa, "Lithium-Ion Rechargeable Batteries with LiCoO_2 and Carbon Electrodes : The LiCoO_2/C System," *Solid State Ion.*, **69** 212-21 (1994).
6. R. Alcantara, P. Lavela, J. L. Tirado, R. Stoyanova, and E. Zhecheva, "Structure and Electrochemical Properties of Boron-Doped LiCoO_2 ," *J. Solid State Chem.*, **134** 265-73 (1997).
7. Z. S. Peng, C. R. Wan, and C. Y. Jiang, "Synthesis by Sol-Gel Process and Characterization of LiCoO_2 Cathode Materials," *J. Power Sources*, **72** 215-20 (1998).
8. J. R. Dahn, U. von Sacken, and C. A. Michal, "Structure and Electrochemistry of $\text{Li}_{1\pm y}\text{NiO}_2$ and a New Li_2NiO_2 Phase with the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Structure," *Solid State Ion.*, **44** 87-97 (1990).
9. J. R. Dahn, U. von Sacken, M. W. Juzkow, and H. Al-Janaby, "Rechargeable $\text{LiNiO}_2/\text{Carbon}$ Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **138** 2207-12 (1991).
10. A. Marini, V. Massarotti, V. Berbenni, D. Capsoni, R. Ricciardi, E. Antolini, and B. Passalacqua, "On the Thermal Stability and Defect Structure of the Solid Solution $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$," *Solid State Ion.*, **45** 143-55 (1991).
11. W. Ebner, D. Fouchard, and L. Xie, "The $\text{LiNiO}_2/\text{Carbon}$ Lithium-Ion Battery," *Solid State Ion.*, **69** 238-56 (1994).
12. H. Rim, S. G. Kang, S. H. Chang, and M. Y. Song, "A Study on the Synthesis and the Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ from Li_2CO_3 , NiCO_3 , and CoCO_3 ," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** 515-21 (2001).
13. I. H. Kwon and M. Y. Song, "Electrochemical Properties of $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ Synthesized by the Combustion Method for Lithium Secondary Battery," *Solid State Ion.*, **158** 103-11 (2003).
14. I. H. Kwon, H. U. Kim, and M. Y. Song, "Synthesis of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ by Combustion Method and their Electrochemical Properties for Lithium Secondary Battery," *J. Appl. Electrochem.* (in press).