

Cr 치환을 이용한 고전압용 양극 활물질 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 구조와 전기화학적 성능의 개선

엄원섭 · 김율구 · 조원일* · 장 호†

고려대학교 공과대학 신소재공학과

*한국과학기술연구원 나노환경센터

(2005년 1월 20일 접수 : 2005년 2월 28일 채택)

Improvement of Structure and Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ for High Voltage Class Cathode Material by Cr Substitution

Won Sob Eom, Yool Koo Kim, Won Il Cho*, and Ho Jang†

Department of Materials Science & Engineering, College of Engineering, Korea University, 5-1, Anam-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-713, South Korea

*Eco-Nano Research Center, Korea Institute of Science and Technology, 39-1, Hawolgok-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, South Korea

(Received January 20, 2005 : Accepted February 28, 2005)

초 록

고전압 용 양극산화물 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 는 고온에서 합성 시, 입자 내에 산소결함에 의한 불순물상을 만들게 된다. 불순물상은 불완전한 스핀넬 구조를 형성하며 리튬이온의 삽입·탈리를 방해하여 전극의 성능을 감소시킨다. 본 연구에서는 고온 열처리 시 생성되는 이러한 불순물상의 거동을 파악하기 위해 크롬을 치환한 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.05$)를 졸·겔법을 이용하여 합성하여 고온 열분석을 실시하였다. 열분석 결과 크롬이 치환되지 않은 양극활물질은 산소결함에 의한 2%의 무게 감소를 보였으나, 크롬이 치환된 경우 무게 감소분이 줄어들어 불순물 생성이 억제됨을 알 수 있었다. XRD분석에서도 크롬이 치환된 경우 불순물 상이 억제됨을 나타내었으며 불순물상의 감소로 인해 크롬을 첨가한 양극활물질 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_x\text{O}_4$ 를 사용한 경우 충·방전 실험 시 가역 용량과 싸이클 안정성이 향상됨을 볼 수 있었다.

Abstract : The cathode material, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, for high voltage applications of Li-ion batteries exhibits impurity phases due to oxygen deficiency during the high temperature heat treatment. The impurity phase reduces the electrochemical properties of the electrode since the defective spinel structure disturbs the lithium ion intercalation and deintercalation. In this study, Cr-substituted $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.05$) powders are synthesized by a sol-gel method in order to reduce the amount of the impurity phases in the $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_x\text{O}_4$. Thermal analysis of the cathode material shows that the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ without Cr substitution loses 2% of its weight due to oxygen deficiency but the amount of weight loss is diminished when Cr is substituted. XRD analysis also supports the reduction of the impurity phases in the cathode after chromium substitution, suggesting that the improvement of the electrochemical properties such as the capacity retention and electrochemical stability are attributed to the low content of impurity phases in the Cr-substituted $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_x\text{O}_4$.

Key words : $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, Oxygen deficiency, Impurity phase, Chromium substitution.

1. 서 론

리튬이차전지는 현재 휴대용 전자 제품 등에 쓰이는 고성능 에너지 공급원으로 많은 연구가 수행 되고 있다. 리튬이차전지에 사용되는 대표적인 양극활물질에는 LiCoO_2 ,¹⁾ LiNiO_2 ,²⁾와 LiMn_2O_4 ,^{3,4)}가 있으며, 그 중에서 LiMn_2O_4 는 다른 양극재료에

비해 저가이며 독성이 없어 경제적 및 환경적으로 환영을 받고 있다. 한편 Mn의 산화수는 3.5로 이온식으로 $\text{Li}^+[\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+}]\text{O}_4$ 로 나타낼 수 있다. LiMn_2O_4 는 고전압(3-4 V)에서 급격한 용량감소가 발생하는 현상이 생기는데, 이것은 고전압에서 Mn^{3+} 이 전해질과 반응하여 전극의 표면에 불순물을 만들거나 Jahn-teller distortion을 발생시킨다. 이러한 LiMn_2O_4 는 각종 원소들의 치환과 도핑으로 성능이 향상되고 있으며 이에 따른 연구가 많이 진행되고 있다.

†E-mail: hojang@korea.ac.kr

LiMn₂O₄의 성능향상을 위한 치환과 도핑원소 들로는 Fe,⁵⁾ Co,⁶⁾ Al,⁷⁾ Cu,⁸⁾ Zn,⁹⁾ Ni,^{10,11)} Cr,^{12,13)} Ga¹⁴⁾ 등이 있다. 이중 Ni을 치환한 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 양극재료는 5 V급 이차전지를 가능하게 하여 활발한 연구가 진행되고 있다. LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 양극재료는 LiMn₂O₄와 같이 스피넬 구조를 가지고 있으며, LiNi²⁺_xMn³⁺_{1-2x}Mn⁴⁺_{1+x}O₄로 나타낼 수 있다. 여기서 Ni²⁺이온의 양이 증가함에 따라 Mn³⁺이온과 치환 되면서, Mn³⁺에 의한 용량감소 요인을 줄인다. 뿐만 아니라 4.7 V 전압의 영역에서 Ni은 산화·환원반응으로 전자가 빠져 나가면서 Ni²⁺/Ni⁴⁺로 변하게 되고 이 반응에 의해서 고전압 영역에서 안정된 Li이온의 삽입·탈리를 가능하게 한다.¹⁵⁾ 그러나 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄는 고온에서 합성 시 불순물상이 발생하여 전기화학적 성능을 감소시키는 경향이 있으며, 이러한 불순물상을 제거하기 위해서 많은 연구가 진행되고 있다.¹⁶⁻¹⁹⁾

스피넬 구조인 LiMn₂O₄의 전기화학적 성능 개선을 위한 치환 가능한 전이 금속으로는 Ni 이외에 Cr이 많이 사용되고 있다.^{12,13)} Cr³⁺이온은 스피넬 구조 내에서 Mn³⁺와 안정적으로 치환이 되어 충·방전 시 리튬이온이 삽입·탈리 하여도 쉽게 산화되지 않고 스피넬 구조를 유지시켜서 전기화학적 성능을 향상 시킨다.

본 연구에서는 고전압 전기 특성을 가지는 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄을 졸-겔법을 이용하여 합성하였으며, 이들 열처리 할 때 발생하는 불순물상을 제거하고 전기화학적 성능을 개선하기 위해 Cr이 치환 된 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄의 결정구조 및 전기화학적 특성을 살펴 보았다.

2. 실험

양극 활물질 LiNi_{0.5-x}Mn_{1.5}Cr_xO₂ (x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05)를 졸-겔법을 이용하여 제조하였다. 리튬의 출발물질로는 Li(CH₃COO)·H₂O(ACROS, 98%), 망간 출발물질로는 (CH₃CO₂)₂Mn·4H₂O(ACROS, 99%), 니켈의 출발물질로는 (CH₃CO₂)₂Ni·4H₂O(ACROS, 98%), 크롬의 출발물질로는 Cr(NO₃)₃·9H₂O(Aldrich, 98.5%)를 사용하였다. 각각을 일정한 비율로(Li:Ni:Mn:Cr = 1:0.5-x:1.5:x, x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05) 증류수에 녹여 용액을 만들었고 킬레이트제로서 아크릴산을 치환하여 졸 용액을 만들었다. 혼합된 졸 용액을 회전증발기에 넣고 온도를 80°C로 항온유지하며 60~80 rpm의 속도로 3-4시간 증발시켜 겔 전구체를 얻었다. 그리고, 140°C로 가열하여 겔 분말을 얻었다. 이러한 방법으로 얻어진 겔을 공기분위기 하에서 600°C에서 12시간 동안 1차 소성하였고, 다시 800°C로 24시간 동안 2차 소성하여 스피넬 구조의 LiNi_{0.5-x}Mn_{1.5}Cr_xO₂를 합성하였다. 합성된 양극 활물질과 도전재(AB, Acetylene Black)와 결합재(PVdF(5 wt% in NMP))를 85:10:5의 wt% 비율로 알루미늄 박막 위에 코팅을 하여 양극을 만들었다. 양극은 진공 오븐에서 80°C로 24시간 건조하여 사용하였다.

만들어진 양극을 사용하여 충·방전 특성을 측정하기 위해 전지를 조립하였다. 양극은 앞에서 준비 제조된 전극을 사용하고, 분리막으로 PP(poly-propylene)를 사용하였으며 음극으로 Li-metal을 사용하였다. 전해질로는 EC(Ethylene Carbonate):DMC(Dimethyl Carbonate)=1:1의 부피비로 1 M의 LiPF₆ 염이 용해된 고순도 유기 전해질을 사용하였다. 충방전율은 C/2 rate, 3.5~5 V의 전압범위에서 실험하였다.

졸겔법을 이용하여 만들어진 양극 활물질의 형상 및 구조적 특성은 XRD, SEM및 열분석을 통하여 분석하였다. X선 회절은(D/MAX-IIA, RIGAKU/JAPAN) CuKα를 타겟으로 분석하였고 형상특성은 SEM(Hitach, S-4300)을 이용하여 분석하였으며 열분석기(NETZSCH STA 409EP)를 사용하여 가열과 냉각시 무게변화를 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 구조분석

LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄의 입자와 크롬을 치환한 LiNi_{0.5-x}Mn_{1.5}Cr_xO₂ (x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05) 입자의 결정구조를 XRD를 이용하여 분석하였다. Figure 1은 양극 활물질 LiNi_{0.5-x}Mn_{1.5}Cr_xO₄ (x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05)입자의 X선 회절 결과를 보여준다. 각 형상들은 전형적인 스피넬 구조(space group, Fd3m)의 형태로 되어 있으며 강한 세기를 가지는 피크(Peak)인 (111)과 (311)의 비율이 정확히 나타났다. (220) 피크가 나타나지 않았으며 나머지 (400), (311)피크 등이 잘 구분 되어 있는 점으로 볼 때 리튬이온은 사면체 위치(tetrahedral site)에 망간 및 니켈, 크롬이 팔면체의 위치(octahedral site)에 있는 것을 알 수 있다. 크롬을 치환하지 않은 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄의 경우 화살표들로 표시한 것처럼 (311)과 (222)사이 그리고 (400)과 (440)부근에 작은 피크들이 존재하는 것을 알 수 있다. 이것은 공기분위기에서 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄의 합성 시 발생하는 NiO계열의 불순물 상이 관찰 된 것이다. 반면에 크롬을 치환한 양극활물질들의 경우 불순물 상들에 의한 피크들이 사라지는 것을 관찰 할 수 있다. 그리고, 600°C에서 12시간 동안 1차 소성만 한 경우 스피넬 구조를 이루고 있고 있지만 불순물 상은 생성되지 않았다. 이것은 불순물상이 600°C이상의 고온에서 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄을 합성 시 발생한다는 것을 의미한다. 그리고, 1차 소성만 한 양극활물질의 경우 (111)피크와 비교하여 (311)과 (400)피크의 비율이 2차 소성한 양극활물질들 보다 작으며 피크들의 형상이 2차 소성한

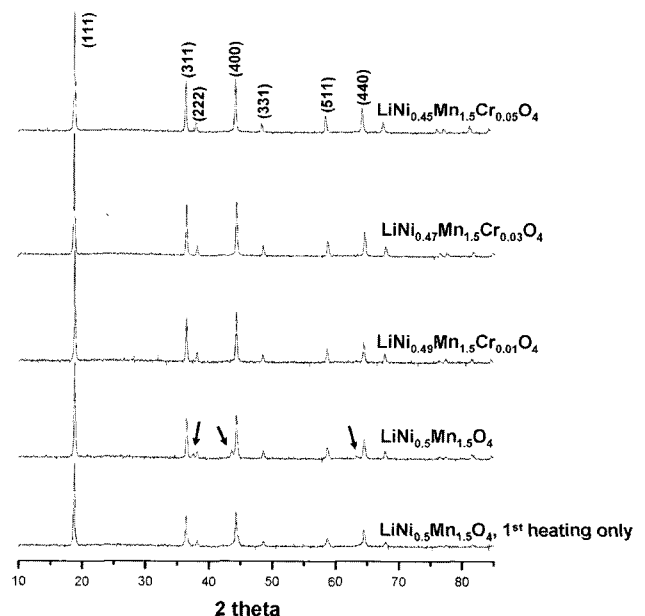


Figure 1. XRD patterns of LiNi_{0.5-x}Mn_{1.5}Cr_xO₂ (x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05) powders obtained by a sol-gel method.

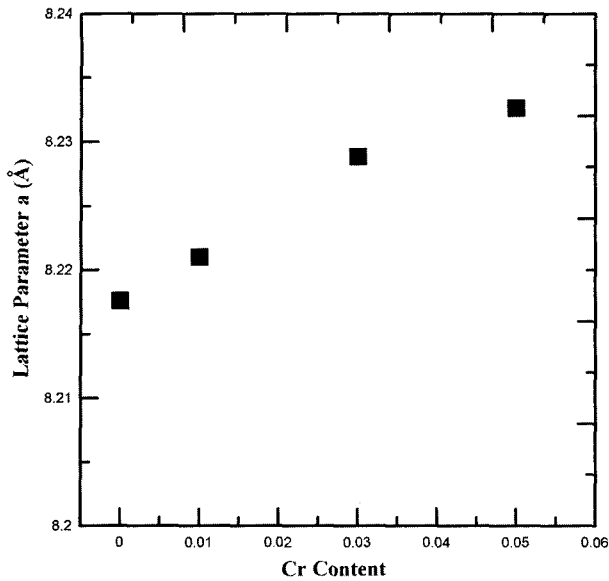


Figure 2. Lattice parameter of $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_x\text{O}_4$ powders in a spinel setting as a function of Cr concentration ($x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05$).

양극활물질들 보다 더 넓은 폭을 나타내고 있는 것을 관찰 할 수 있다. 이는 1차 소성만 할 경우 스피넬 결정의 결정도 (crystallinity)가 2차 소성한 활물질 보다 낮아 불완전한 스피넬 구조를 이루고 있을 것을 의미한다. 또한 이러한 결과는

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 합성온도와 시간은 스피넬 구조의 발달과 전기화학적 성능에 영향을 준다는 사실을^{11,16)} 다시 입증하고 있다.

Figure 2는 크롬의 치환량에 따른 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 격자 길이의 변화를 보여준다. 크롬이온이 Cr^{3+} 상태에서 Ni^{2+} 상태인 니켈 이온과 치환 될 때, 이온 반지름이 큰 Cr^{3+} (0.615Å)이 Ni^{2+} (0.56Å)을 치환하여 단위격자부피에 영향을 주게 되고 격자 상수가 증가하기 때문이다. 이러한 격자상수의 증가는 리튬이온의 삽입·탈리를 원활하게 하여 사이클 특성을 향상시키는 것으로 생각된다.

3.2. 형상분석

양극 활물질의 입자 크기, 결정도 및 형상은 리튬이온의 삽입·탈리에 영향을 주는 중요한 특성이므로 SEM을 이용하여 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05$) 분말을 관찰 하였다. Figure 3(a)는 크롬을 치환하지 않은 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 분말의 SEM 사진이다. 양극 활물질 입자들은 $1\mu\text{m}$ 이하의 불특정 다각형 형상을 가지고 있으며 전체적으로 균일한 크기 분포를 나타내었다. Figure 3(b)~(d)는 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 에 크롬을 각각 0.01, 0.03, 0.05를 치환 하였을 때의 입자 형상이다. 그림에서 나타난 바와 같이 크롬의 치환으로 전체적으로 입자의 크기가 커졌으며 입자의 형상도 다양한 다각형의 도형에서 스피넬 구조의 특징인 팔면체에 가까운 형상으로 변화하였다. 이것은 크롬이 결정도 상승과 입자 형상에 영향을 준 것으로 생각 된다.

3.3. 열분석

공기 분위기에서 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 를 고온 합성 할 때 발생하는

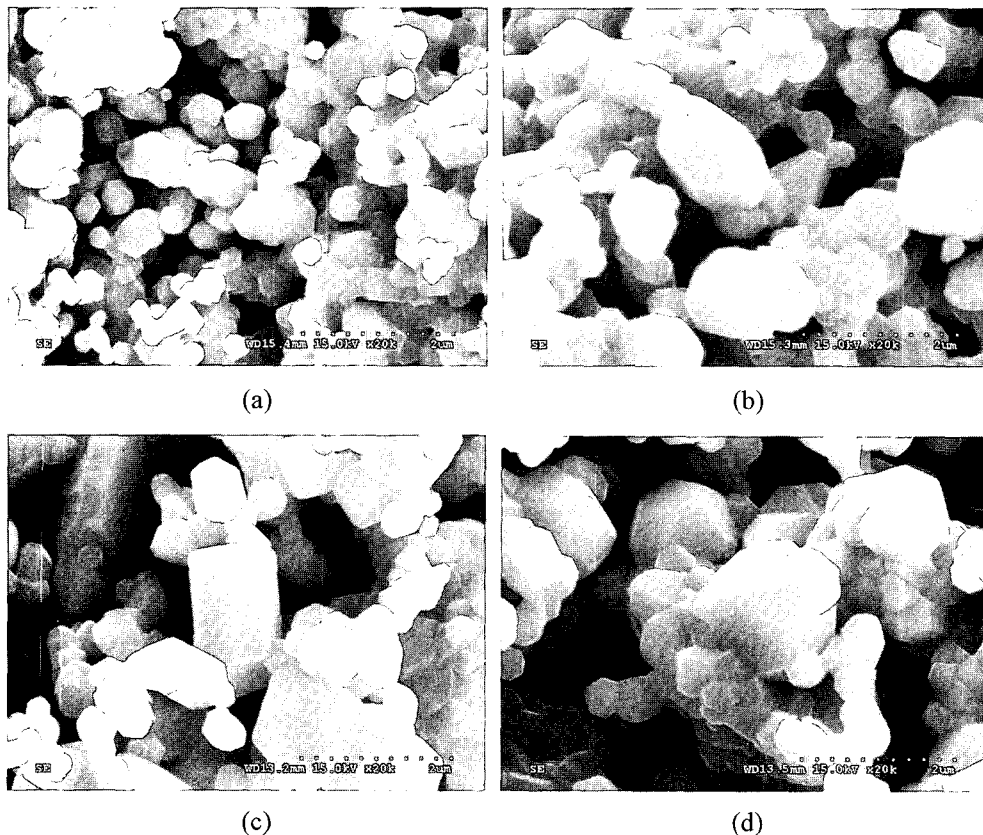


Figure 3. SEM images of $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05$) powders calcined in air at 800°C for 24 h; (a) Cr: 0.00, (b) Cr: 0.01, (c) Cr: 0.03 (d) Cr: 0.05.

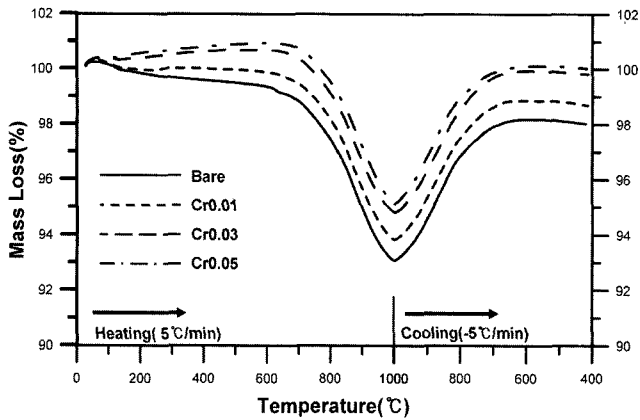
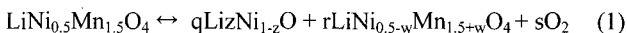


Figure 4. TGA measurement of $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05$), which were calcined at 600°C in air for 12 hours as a preliminary heat treatment.

불순물상의 생성과 크롬 치환의 영향을 파악하기 위해 열분석 실험을 하였다. 상온에서 1000°C 까지 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 씩 가열을 하였으며 다시 1000°C 에서 400°C 까지 $-5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 냉각을 하고 그에 따른 무게 변화를 측정하였다. Figure 4는 크롬 치환에 따른 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 가열과 냉각 시 무게변화를 나타낸 것이다. 각각의 시편은 600°C 에서 12시간 동안 1차 소성한 후 열분석 한 결과이다. 크롬을 치환하지 않은 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 경우 상온에서 650°C 까지 온도가 상승 할수록 무게가 감소하기 시작하여 650°C 에서 1% 정도의 감소를 보이고 있다. 이것은 고온으로 갈수록 스피넬구조인 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 가 온도의 영향으로 변화하고 그에 따른 균형을 조절하기 위해 고온에서의 변화된 구조의 형성에 필요가 없는 일부 산소들이 빠져 나가므로써 생기는 현상으로 사료된다. 그리고 $650\sim 1000^\circ\text{C}$ 의 범위에서는 무게의 감소가 급격히 일어나고 가열 시 무게측정이 끝나는 1000°C 에서 7%의 무게가 감소가 발생하였다. 가열에 의한 무게변화 측정 후, 1000°C 에서 냉각이 시작 되면서 무게가 증가하기 시작하여 냉각이 끝나는 400°C 에서 무게의 차이가 처음보다 2% 감소한 상태에서 측정이 완료되었다. 이러한 결과는 반응식 (1)¹¹⁾와 같이 고온에서 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 산소결함에 의한 불순물 상 생성과 불완전한 스피넬 구조 형성이 되었고, 그에 따른 무게감소를 의미한다. 그러므로, 냉각 후 무게 차이가 클 수록 활물질 내의 불완전한 스피넬 구조와 불순물상이 다량 존재함을 간접적으로 나타낸 것으로 생각된다.



크롬을 치환한 경우 승온 시 650°C 이하 온도범위에서는 치환량이 늘어나고 온도가 증가할수록 갈수록 무게가 증가하여 650°C 에서 약 -1%($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)에서 1% ($\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$)까지 무게증감을 관찰 할 수 있다. 이것은 스피넬 구조내의 크롬이온이 고온으로 산소와 반응하여 생기는 현상으로 사료된다. 그리고 700°C 이후에는 크롬 치환량에 관계없이 급격한 무게 감소를 보여준다. 1000°C 에서 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_x\text{O}_4$ 내의 Cr의 치환량이 $x=0.01, 0.03, 0.05$ 일 때 6.5%, 5.2%, 4.8%의 무게 차이들 보여준다. 그리고 냉각 후 에는 각각 1.2%, 0.2%, 0%의 무게 차이가 나타났다. 이러한 무게차이의 감소는 크롬이온의 영향으로 고온에서 스피넬 구조 내 산소이온의 이탈이 감소

하고, 냉각 시 산소이온이 니켈이온과 망간이온과의 결합보다 크롬이온과 결합이 더 잘되어 일부 이탈 되었던 산소들이 빠르게 스피넬 구조 내에 삽입 되어 불순물 상 발생과 불완전한 스피넬 구조 형성이 감소하는 것으로 사료된다.

3.4. 충·방전 특성

$\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05$)의 충·방전 특성을 관찰하기 위해 상온에서 전류밀도 $C/2$ rate, $3.5\sim 5\text{V}$ 의 전압 범위에서 50회 충·방전 실험을 반복 하였다. Figure 5(a), (b)는 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 전기 화학적 특성을 나타낸 결과이다. 이상적인 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 경우 모든 Mn^{3+} 이온이 Ni^{2+} 이온으로 치환되고 고전압인 4.7V의 영역에서 스피넬 구조 속에 있는 Ni^{2+} 가 Ni^{4+} 로 산화되면서 전자를 내놓게 된다. 이때 전자의 양에 따라 고전압에서의 리튬이온의 삽입·탈리를 가능하게 하는 전위가 발생하여, 전지의 용량이 결정되게 된다. 따라서 니켈이 활물질 속의 산화·환원반응을 주도 하기 때문에 4.7V의 영역 이외에서의 전압에서는 Li의 삽입·탈리가 이루어지기 어렵다. 즉 4V 이하의 전압과 5V 이상의 전압에서는 충·방전 실험 시 충분한 용량이 생기지 않는다. 본 실험에서의 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 경우 불완전한 스피넬 구조의 영향으로 구조 내 존재하는 약간의 Mn^{3+} 의 영향으로 4V의 영역에서도 약간의 리튬이온이 삽입·탈리하는 것을 알 수 있다.

크롬을 치환한 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$ 를 이용하여 충·방전 실험한 Figure 5(c), (d)에서는 Cr^{3+} 이 Ni^{2+} 을 치환 하였기 때문에 화학양론을 비교하게 되면 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 에 약간의 Mn^{3+} 가 남아 있어서 4V 영역에서 변화가 관찰 된다. 그리고 Cr^{3+} 이온이 4.9V 영역에서 산화·환원을 하여 4.9V에서의 전위평탄영역이 생성되기 시작하게 되어 4.7V 이상에서도 리튬이온의 삽입·탈리가 가능하게 된다.²²⁾ 즉, 크롬의 치환으로 고전압에서 안정적인 용량이 나올 수 있어 사이클의 안정성이 증가 하게 된다.

Figure 6는 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 충·방전 실험결과이다. 초기 방전 용량이 128.41mAh/g 이고 50회의 충·방전 실험 후에 용량이 90%가 유지되었다. 그리고 크롬 치환량이 증가 할수록 용량과 사이클 특성이 증가하는 것이 나타나 있다. 반면에 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$ 의 경우에는 초기 방전 용량 130.69mAh/g 으로 증가 되었고 50회 충·방전 실험 후에 용량이 96%가 유지되었다. 이것은 크롬의 치환으로 스피넬 구조의 결정도가 상승하여 구조 안정성이 증가 하였고 고전압에서도 리튬이온의 삽입·탈리가 안정적이며 불순물 상과 불완전한 스피넬 구조에 의한 용량감소를 줄여서 전기화학적 성능의 증가를 나타낸 것으로 사료된다.

3.5. 초기 용량 변화

충·방전 시 전지의 초기용량 변화를 관찰하기 위해 첫 번째 사이클과 두 번째 사이클 동안 나타난 리튬이온의 삽입·탈리 양을 측정하였다. Figure 7(a)의 경우 첫 번째 사이클 충전 시 양극 활물질에서 탈리된 리튬이온의 양에 비하여, 방전 시 다시 삽입된 양이 적은 것을 알 수 있다. 그리고 두 번째 사이클의 충·방전 시 리튬이온의 삽입·탈리 양의 차이가 첫 번째 사이클의 양보다 적은 것을 알 수 있다. 이것은 공기분위기에서 합성 시 발생한 불순물상이 첫 충전 시 전해질과 반응을 하여 결정구조 내에 결합을 만들거나 결정구조 내에 남아있던 Mn^{3+} 이 전해질과 반응하여 표면에 결합을 만들어 용량 감소를 일으켜

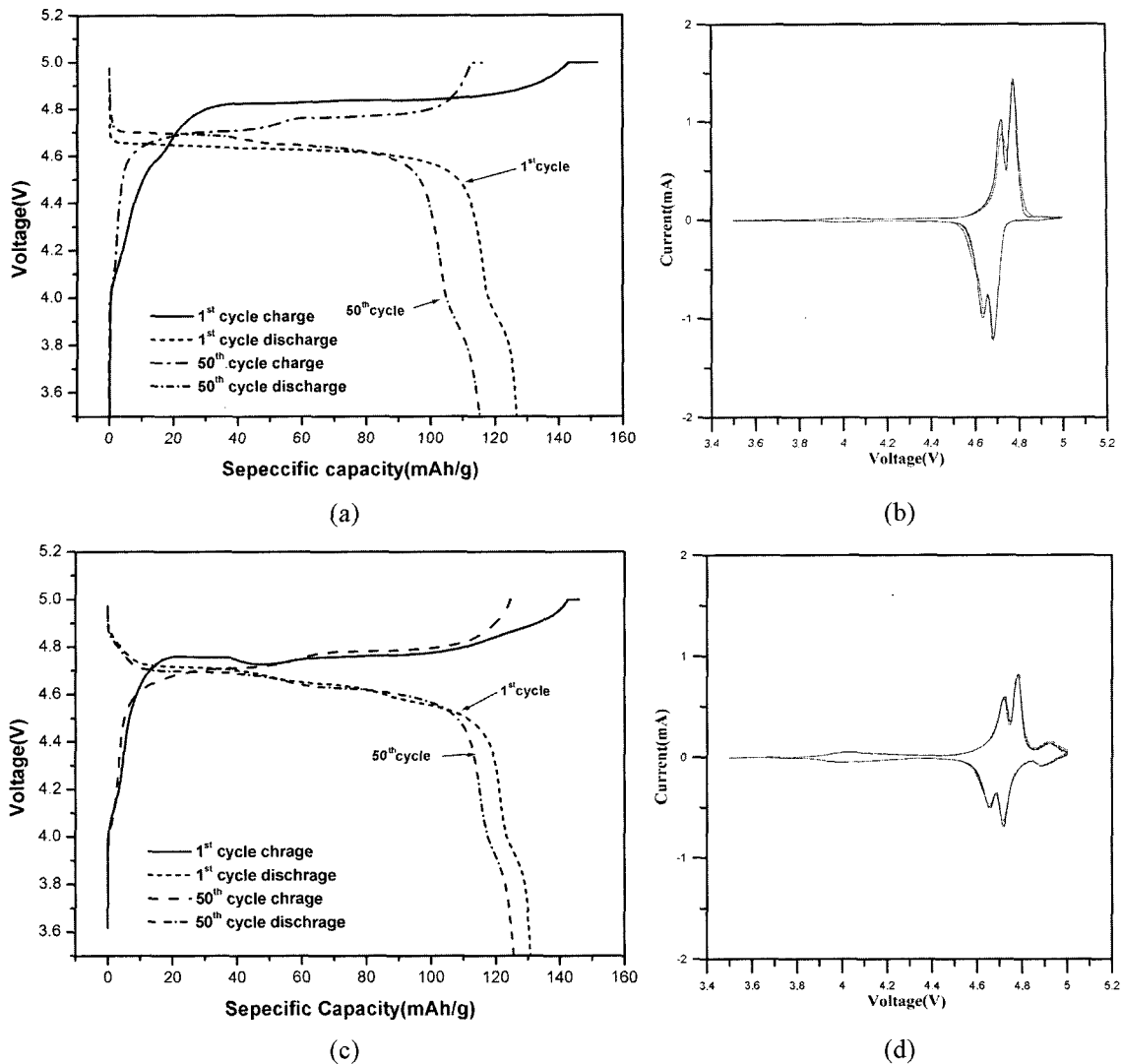


Figure 5. Electrochemical properties, (a) charge-discharge curves of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, (b) CV curves of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, (c) charge-discharge curves of $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$, and (d) CV curves of $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$.

나타난 결과로 사료된다.^{11,21)} 즉, 첫 번째 싸이클에서 충전 시 빠져나간 리튬이온들이 방전 시에는 결합 때문에 완전히 돌아 오지 않아서 용량감소가 일어난 것을 의미한다. Figure 7(b)-(d)에 치환되는 크롬량의 증가로 인해 첫 번째 싸이클의 리튬이온의 삽입·탈리의 차이가 적어지는 것을 알 수 있다. 이것은 크롬의 치환으로 결정구조 내의 불순물상이 감소하고 결정의 구조가 안정적으로 변하여 전해질과의 반응을 방지함으로써 생기는 결과로 생각된다.

4. 결 론

리튬이온전지의 고전압용 양극활물질인 스피넬 결정 구조의 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05$)를 졸·겔법을 이용하여 합성하였다. 분석결과 고온에서 합성한 양극활물질 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 는 스피넬 구조를 이루고 있었으나 미량의 불순물상을 포함하고 있는 발생한 것을 XRD결과를 통하여 알 수가 있었으며 열분석 실험으로 불순물 상의 발생과 불완전한 스피넬 구조가 생성되는 것을 확인 하였다. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 에서

일부 니켈이온 대신 크롬으로 치환된 활물질은 고온에서 합성을 하여도 크롬이온의 영향으로 불순물상의 발생이 줄어들었다. 충·방전 실험결과에 의하면 스피넬 구조 속에서 안정적이고 5 V에서도 리튬이온의 삽입·탈리를 가능하게 하는 크롬은 치환량이 증가할수록 고전압에서도 안정된 사이클 특성을 보였으며, 초기 용량감소의 개선에도 영향을 주었다. 또한 스피넬 구조 내의 불순물상과 불완전한 스피넬 구조가 감소하여 전체적으로 충·방전 용량이 증가하였으며, 이러한 이유로 양극활물질 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 전기화학적 성능을 개선되었음을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 핵심연구개발사업인 이차전지 핵심소재 및 원천기술개발사업의 지원으로 수행 되었습니다.

참고문헌

1. M. Antaya, J. R. Dahn, J. S. Preston, E. Rossen, and J. N. Reimers,

- "Preparation and characterization of LiCoO₂ thin films by laser ablation deposition", *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 575 (1993).
2. W. Li, J. N. Reimers, and J. R. Dahn, "In situ x-ray diffraction and electrochemical studies of Li_{1-x}NiO₂", *Solid State Ionics*, **69**, 123 (1993).
 3. F. K. Shokoohi, J. M. Tarascon, B. J. Wilkens, D. Guyomard, and C. C. Chang, "Mixed-Metals Codeposition as a Novel Method for the Preparation of LiMn₂O₄ Electrodes with Reduced Capacity Fades", *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1845 (1992).
 4. M. M. Thackeray, "A Comment on the Structure of Thin-Film LiMn₂O₄ Electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L100 (1997).
 5. H. Shigemura, H. Sakaebe, H. Kageyama, H. Kobayashi, A. R. West, R. Kanno, S. Morimoto, S. Morimoto, S. Nasu, and M. Tabuchi, "Structure and Electrochemical Properties of LiFe_xMn_{2-x}O₄ (0 ≤ x ≤ 0.5) Spinel as 5 V Electrode Material for Lithium Batteries", *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A730 (2001).
 6. P. Arora, B. N. Popov, and R. E. White, "Electrochemical Investigation of Cobalt-Doped LiMn₂O₄ as Cathode Material for Li-ion Batteries", *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 807 (1998).
 7. B. J. Hwang, R. Santhanam, D. G. Liu, and Y. w. Tsai, "Effect of Al-substitution on the stability of LiMn₂O₄ spinel, synthesized by citric acid sol-gel method", *J. of powerSources*, **102** (2001) 326.
 8. Yair Ein-Eli, W. F. Howard, Jr, and Sharon H. Lu, Sanjeer Mukerjee and James and McBreen, John T. Vaughey and Michael M. Thackeray, "LiCu_xMn_{2-x}O₄ Spinel (0.1 ≤ x ≤ 0.5): A New Class of Five Volt Cathode Materials for Rechargeable Li Batteries", *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1238 (1998).
 9. J-S Kim, J. T. Vaughey, C. S. Johnson, and M. M. Thackeray, "Significance of the Tetrahedral A Site on the Electrochemical Performance of Substituted Li_{1.05}M_{0.05}Mn_{1.90}O₄ Spinel Electrodes. M 5 Li, Mg, Zn, Al. in Lithium Cells" *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A1498 (2003).
 10. K. Amine, H. Tukamoto, H. Yasuda, and Y. Fujia, "A New Three-Volt Spinel Li_{1-x}Mn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ for Secondary Lithium Batteries", *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1607 (1996).
 11. Qiming Zhong, Arman Bonakdarpour, Meijie Zhang, Yuan Gao, and J. R. Dahn, "Synthesis and Electrochemistry of LiNi_xMn_{2-x}O₄", *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 205 (1997).
 12. A. D. Robertson, S. H. Lu, W. F. Averill, and W. F. Howard. Jr, "M³⁺-Modified LiMn₂O₄ Spinel Intercalation Cathodes. I. Admetal Effects on Morphology and Electrochemical Performance", *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3500 (1997).
 13. A. D. Robertson, S. H. Lu, W. F. Averill, and W. F. Howard. Jr, "M³⁺-Modified LiMn₂O₄ Spinel Intercalation Cathodes. II. Electrochemical Stabilization by Cr³⁺", *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3505 (1997).
 14. A. Antonini, C. Bellitto, M. Pasqual, and G. Pistoia, "Factors Affecting the Stabilization of Mn Spinel Capacity upon Storing and Cycling at High Temperatures", *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2726 (1998).
 15. Y. Gao, K. Myrtle, M. Zhang, J. N. Reimers, and J. R. Dahn, "Valence band of LiNi_xMn_{2-x}O₄ and its effects on the voltage profiles of LiNi_xMn_{2-x}O₄/Li electrochemical cells", *Physical Review B*, **54**, 16-670 (1996).
 16. Y. S. Lee, Y. K. Sun, S. Ota, T. Miyashita, and M. Yoshio, "Preparation and characterization of nano-crystalline LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ for 5 V cathode material by composite carbonate process", *Electrochemistry Communications*, **4**, 989 (2002).
 17. S. T. Myung, S. Komaba, N. Kumaba, H. Yashiro, H. T. Chung, and T. H. Cho, "Nano-crystalline LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Synthesized by Emulsion Drying Method", *Electrochimica Acta*, **47**, 2543 (2002).
 18. K. Takahashi, M. Saitoh, M. Sano, M. Fujita, and K. Kifune, "Electrochemical and structural properties of a 4.7 V-class LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ positive electrode material prepared with a self-reaction method", *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A173 (2004).
 19. J. H. Kim, S. T. Myung, and Y. K. Sun, "Molten salt synthesis of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel for 5 V class cathode material of Li-ion secondary battery", *Electrochimica Acta*, **49**, 219 (2004).
 20. M. Hosoya, H. Ikuta, and M. Wakihara, "Single phase region of cation substituted spinel LiM_yMn_{2-y}O₄ (M=Cr, Co and Ni) and cathode property for lithium secondary battery", *Solid state Ionics*, **111**, 153 (1998).
 21. M. M. Thackeray, Y. S. Horn, A. J. Kahaian, K. D. Kepler, Eric Skinner, J. T. Vaughey, and S. A. Hackney, "Structural Fatigue in Spinel Electrodes in High Voltage (4 V) Li/Li_xMn₂O₄ Cells", *Electrochemical and Solid-State Letters*, **V1**, 7 (1998).
 22. C. Sigala, A. Verbaere, J. L. Mansot, D. Guyomard, Y. piffard, and M. Tournoux, "Positive electrode materials with high operating voltage for lithium batteries: LiCr_yMn_{2-y}O₄ (0 ≤ y ≤ 1)", *J. of Solid State Chemistry*, **132**, 372 (1997).