

## 리튬 2차 전지의 양극재료인 스피넬 망간산화물의 용해와 용량감소

이종화·홍진규·장동훈\*·오승모†

서울대학교 공과대학 응용화학부

\*(주) 파인셀

(2001년 3월 17일 접수)

### Dissolution of Spinel Oxides and Capacity Losses in 4 V Lithium Rechargeable Cells

Jong H. Lee, Jin K. Hong, Dong H. Jang\*, and Seung M. Oh†

School of Chemical Engineering, College of Engineering

Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

\*Finecell Co. Ltd., Songnam 517-13, Korea

(Received March 17, 2001)

**요약:** 리튬 2차 전지의 양극재료로 사용되는 스피넬 망간산화물( $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ )은 충방전이 거듭됨에 따라 점차 용량이 감소한다. 본 논문에서는 이러한 용량감소의 원인을 규명하였고 이를 억제할 수 있는 방안을 제시하였다. 결과를 요약하면 아래와 같다. (1) 양극의 충전 말기(at > 4.1 V vs. Li/Li<sup>+</sup>)에서 카본 도전재의 표면에서 전해질에 포함된 유기용매가 전기화학적으로 산화되며 산(acid)을 발생시키는데, 이 산이 스피넬을 용해시키기 때문에 용량이 감소한다; (2) 양극전해질로 carbonate 계열의 유기용매에 fluorine을 포함하고 있는 리튬염을 사용할 경우에 전해액의 산화와 스피넬의 용해 정도가 적어 양극의 용량감소가 적다; (3) 스피넬의 용량 감소는 스피넬 용해에 의한 활물질 손실과 전극 저항 증가에 의한 분극손실의 2가지 요인에 의해서 발생한다. 표면적이 큰 카본 도전재를 사용하면 스피넬 용해 증가에 의해 활물질 손실이 크며, 표면적이 작은 것을 사용하면 분극손실에 의한 용량감소가 많아진다. 다른 금속 이온이 치환된 스피넬 망간산화물( $\text{Li}_x\text{M}_{1-x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ , M=Mn, Li, Al, Co, Ni or B)의 용량감소 원인에 대한 연구 결과, 스피넬의 용량감소에 영향을 주는 가장 큰 요인은 충방전에 따른 스피넬 격자의 부피변화에 따른 구조적인 붕괴이며, 스피넬 용해는 두 번째로 주요한 요인임을 확인하였다.

**Abstract:** It is well known that spinel lithium manganese oxide cathode materials lose their charging capacity with repeated cycling in Li secondary batteries. In this paper, we attempt to clarify the origin of capacity losses, and suggested a method to overcome this problem. The major findings fall into three categories: (1) the capacity loss stems from the spinel dissolution, which is promoted by acids generated from electrochemical oxidation of solvent molecules on the carbon surface at the charged state (at > 4.1 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) of the cathode. (2) the cathodic capacity loss, arising from the solvent oxidation and spinel dissolution, can be minimized by using the electrolytes composed of carbonates and/or fluorine-containing lithium salts. (3) the spinel capacity loss is accounted by two factors: material loss arising from the spinel dissolution and the polarization loss caused by an increment in the cell resistances. The relative importance between the two, the spinel and polarization, seems to be determined by the carbon surface area. The material loss is dominant for a large surface area of carbon, where the spinel dissolution is severe. Whereas for the polarization loss, it is more of a problem for a small carbon surface area. In the case of doped spinel lithium manganese oxides with the nominal composition of  $\text{LiM}_{0.8}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  (M = Mn, Li, Al, Co, Ni, or B), the structural breakdown, due to the repeated change in lattice volume, is the most important failure mode, and the second major role is played by the spinel dissolution.

**Keywords:** Li secondary batteries, spinel lithium manganese oxide, spinel dissolution, capacity losses, doped spinel lithium manganese oxide

## 1. 서 론

리튬 2차 전지는 1970년대부터 연구되기 시작하였는데, 초기에는 금속상태의 리튬을 음극으로 사용하였기 때문에 리튬 금속의 수지상(dendrite) 성장에 따른 내부단락(internal short)으로 안전에 문제가 있음이 발견되어 사용에 제약을 받게 되었다[1-3]. 그 후 Sony를 선두로 카본을 음극재료로 하고  $\text{LiCoO}_2$ 를 양극재료로 하는 소위 리튬 이온 전지가 등장하였다[4]. 이 전지는 금속상태의 리튬을 사용하지 않으므로 위에 지적한 문제점은 없으나, 무게당

에너지 밀도는 매우 크나 부피당 에너지 밀도가 다른 2차 전지에 비해 월등히 크지 못하고 작동전압이 4 V에 가까워 전해질의 산화로 인한 가스발생 등 안전성의 문제점이 있다. 이후 전해질을 유기용매가 아닌 고분자를 사용하고자 하는 시도가 있었고 현재 이의 상용화가 진행되고 있다.

리튬 2차 전지는 음극과 전해질의 종류에 따라 lithium ion battery(LIB, 리튬 이온 전지), lithium polymer battery(LPB, 리튬 폴리머 전지) 그리고 lithium ion polymer battery(LIPB, 리튬 이온 폴리머 전지)로 구분할 수 있다. 이들 전지들은 리튬의 표준 환원 전위보다 3~4 V 정도 높은 전위를 보이는 화합물을 양극으로 사용하고, 리튬 금속(LPB의 경우)이나 리튬 금속 상당 재료(carbon,

† 주 저자 (e-mail: seungoh@plaza.snu.ac.kr)

LiAl, LiPb 등)를 음극으로 사용하며, 리튬 이온 전도성을 가지는 이온 전도성 매질(ion conducting media, 고체 또는 액체)을 전해 질로 사용하여 제작된다[5].

최근에 리튬 2차 전지의 양극재료들은 대부분 4 V의 작동전압을 보이는  $\text{LiCoO}_2$ [6-11],  $\text{LiNiO}_2$ [11-18] 또는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  등이 사용되는데 본 글에서는 스피넬 망간 산화물( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )의 특성, 용량감소 원인과 이의 억제방법 등에 대해 기술하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

스피넬 산화물은 구연산법(citrate gel method)을 이용해 합성하였다[19]. 이를 위해서, 리튬, 망간과 치환되는 금속 이온의 질산염 또는  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 를 조성비에 맞게 정량한 후, 증류수에 녹이고 구연산을 넣어서 완전히 녹인 다음 회전식 증발 건조기에서 물을 제거하여 줄(sol)을 만들고 진공 건조기에서 건조시켜 젤(gel)을 만들었다. 이렇게 제조된 젤을 적당히 분쇄한 후 600에서 800 °C의 온도 범위에서 4에서 8 h동안 하소하여 분말을 제조하였으며 이 때 전기로의 승온속도와 냉각속도는 0.5 또는 1 °C/min로 고정하였다. 합성된 분말의 표면적은 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 법으로 측정하였다. 스피넬 분말 내에 존재하는 금속이온의 양은 ICP (inductively coupled plasma) 방출분광법을 이용해 구하였으며, 망간 총량(total Mn content)과 평균 망간 산화수(average oxidation state of Mn)는 문헌에[20,21] 보고된 전위차 측정법에 의해서 측정하였다. 복합양극을 제조하기 위해서, 스피넬 분말, 카본 도전재와 테프론(PTFE) 결합재를 실험 목적에 맞게 종류와 양을 바꿔가면서 사용하였다. 이 혼합물을 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)을 분산매로 하여 잘 섞은 후, 이것을 짐전체인 stainless steel Exmet (long width dimension = 2mm, short width dimension = 1 mm, apparent area =  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ )에 압착한 다음 120 °C 건조기에서 12 h 건조하여 전극을 만들었다. 음극과 기준전극으로 리튬 foil을 사용하여 비이커 형태의 3극셀(three-electrode cell)을 구성하였다. 일반적으로 양극 활물질은 15 mg( $8.3 \times 10^{-5}$  equiv.)을 사용하였고, 음극으로 사용한 리튬은 100 mg( $1.4 \times 10^{-2}$  equiv.)이었다. 따라서 본 실험에 나타난 전지의 충방전 용량은 양극의 용량에 의해 제한을 받게 하였다. 실험에 사용한 전해질은 propylene carbonate(PC), ethylene carbonate(EC), diethylcarbonate(DEC)와 1,2-dimethoxyethane(DME)는 Ferro Co.의 electrolyte grade로 수분의 함량이 20 ppm 이하의 것을, THF(battery grade, < 20 ppm H<sub>2</sub>O)는 Mitsubishi Co.의 제품을 사용하였고, LiBF<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>는 Tomiyama Co. Ltd.의 Lithium battery grade를, LiPF<sub>6</sub>는 Hashimoto Co.의 제품을 정제하지 않고 그냥 사용하였다. LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>(Aldrich Co., 97%)는 120 °C 진공건조기에서 24시간 동안 건조한 후 사용하였다. 충방전 실험에 사용한 Li foil은 Cyprus Foote Mineral Co.의 제품을 사용하였다.

### 2.2. 기기

전지의 충방전 실험은 정전류 방식(1 mAcm<sup>-2</sup>, C/2 rate)으로 행하였으며(cut-off 전압 : 3.6 V ~ 4.3 V), 정전류 공급 장치는 실험실에서 자체 제작한 기기를 사용하였다. 충방전 실험은 아르곤이 채워진 dry box (VAC, HE-493)에서 실시하였다. 충방전 도중 전해질로 용해되는 망간의 양을 분석하기 위하여 비이커 형태의 셀(beaker-type cell)을 이용하여 충방전 실험을 수행하였다. 전해질에 용해되어 있는 망간이온은 리튬전극에서 환원되어  $\text{Mn}^{3+}$ 의 상태로 전착된다고 보고되어 있다[22,23]. 본 실험에서는 이를 방지하기 위하여 양극실과 음극실은 소결유리(fritted glass)로, 기준전극

Table 1. Powder and Cathode Properties Observed with Spinel Manganese Oxides Calcined at Different Temperatures

Calcination Temperature (°C)	Surface area <sup>a</sup> ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Total Mn content <sup>b</sup> (%)	Average oxidation state of Mn	Initial open circuit voltage (V)	Initial charge capacity (mAh <sup>-1</sup> )
600	21.20	58.24	3.61	3.45	124
700	11.89	59.68	3.55	3.36	131
800	3.64	59.91	3.53	3.30	134

<sup>a</sup> Measured by BET method ( $\text{N}_2$  adsorption)

<sup>b</sup> Calculated by potentiometric titration

은 vycor tip으로 분리하였다. 이렇게 셀을 구성하면 망간의 전착에 의해 리튬전극이 겹게 변하는 현상을 없앨 수 있으며, 따라서 망간이 용해되는 양은 전해질만을 분석하여 구할 수 있었다. 전해질 내의 망간 이온의 양을 정성·정량분석하기 위하여 펠스 차이 폴라로그라피(differential pulse polarography)를 이용하였다. 이를 위해, EG&G PARC사의 model 174A polarographic analyzer와 EG&G PARC사의 model 303 SMDE(static mercury drop electrode)를 이용하였다. 이 때 사용한 완충용액은 tartaric acid/ammonium hydroxide (pH = 9.0)를 이용하였다. 충방전에 따른 양극의 임피던스 변화를 측정하기 위하여 교류 임피던스법(ac impedance spectroscopy)을 이용하였다. 충방전 실험에 사용한 양극과 같은 방법으로 전극을 성형한 후, 충방전을 반복하면서 임피던스를 측정하였다. 임피던스의 측정은 방전을 끝내고 OCV 상태에서 오랜 시간 방지(24시간 이상)하여 평형에 도달한 후 수행하였다. 교류 임피던스 실험은 EG&G PARC 173 potentiostat/galvanostat, 276 interface, 그리고 5208 lock-in analyzer를 연결하여 수행하였다. 측정한 주파수는 통상의 경우에 0.005 Hz ~ 100 kHz의 범위였으며 측정에 사용한 입력신호의 크기는 5~10 mV로 하였다. 측정과정에서의 기기 조작은 EG&G PARC M378 software를 이용하였고 측정결과의 분석 역시 software를 사용하였다[24]. EVS 실험을 위하여 EG&G PARC사의 362 scanning potentiostat/galvanostat와 PCL812pg interface를 연결하여 전위를 제어하고 흐르는 감용 전류를 측정하였으며 potential step은 10 mV로 하였고, threshold current는 0.02 mA로 하였다. 각 전위에서 흐르는 전류를 적분하여 미분전하량과 전위에 대한 곡선을 얻었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 스피넬 용해의 반응기구와 용량감소에 미치는 영향

#### 3.1.1. 스피넬 산화물의 분석

Table 1에 스피넬 산화물의 표면적, 망간 총량, 평균 망간산화수 등의 분말특성과 양극 활물질로 사용하였을 때의 특성, 즉 초기 OCV(open circuit voltage)와 초기 충전용량을 나타내었다. 800 °C에서 하소한 스피넬 산화물은 평균 망간산화수가 3.53으로 낮은 온도(600 °C, 700 °C)에서 하소한 스피넬보다 작은 값을 보였고, 초기 OCV도 가장 작은 값을 나타내었다. 충전 반응은  $\text{Mn}^{3+}$ 가  $\text{Mn}^{4+}$ 로 산화되면서 진행되기 때문에 평균 망간산화수가 작을수록 충전용량은 크게 나타났다. 반면에 낮은 온도에서 하소한 스피넬 산화물

Table 2. Lattice Constant and Average Oxidation State of Mn of Various Spinel Manganese Oxides

Composition of spinel phase	$\delta$	Lattice constant a (Å)	Average oxidation state of Mn	Reference
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$		8.245	3.50	25
		8.232	3.50	26
$\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$				
800 °C-fired	0.03	8.244	3.53	this work
700 °C-fired	0.05	8.240	3.55	"
600 °C-fired	0.11	8.233	3.61	"
$\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$	0.10	8.218	3.60	26
$\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$		8.162	4.00	25,26
$\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$		8.137	4.00	25,26

은 위와 반대되는 경향을 보였다. 스피넬 산화물의 X선 회절분석(x-ray powder diffraction) 결과, 600 °C 이상에서 하소한 스피넬 산화물은 스피넬 이외의 다른 불순물의 피크는 관찰되지 않았다. 그러나 하소온도가 낮아질수록 피크의 폭은 넓어졌다. Table 2에는 화학량적 스피넬(stoichiometric spinel)과 산소과량(oxygen-rich) 스피넬의 격자상수와 평균 망간산화수를 나타내었다. 표에서 보면, 산소의 함량이 증가할수록 격자상수가 감소하게 된다. 800 °C에서 하소한 스피넬 산화물의 격자상수나 산소의 비화학양론값 그리고 망간의 평균산화수 등이 화학량적 스피넬과 유사한 값을 보였다. 그러나 하소온도가 낮아질수록 산소의 함량이 지속적으로 증가하여 600 °C에서는  $\delta = 0.11$  값에 이르게 된다. 이는 하소온도가 낮아질수록 산소과량의 스피넬이 얼어진다는 결과와 잘 부합되고 있다[26]. 낮은 온도에서 하소한 스피넬 산화물의 평균 망간산화수가 높고, 회절선(diffractio line)의 폭이 넓은 것은 하소과정에서 완전히 화학량적 스피넬로 전환되지 못했기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 600 °C에서 하소한 스피넬 산화물도 격자상수와 평균 망간산화수값이 3 V 이상에서 거의 용량을 보이지 않는 것으로 알려진  $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ 이나  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 의 그것과는 많은 차이를 보이는 것으로 보아, 이와 같은 상은 존재하지 않음을 알 수 있었고, 4 V 영역에서 활성을 보이는 것으로 알려진 결합 스피넬의 조성과 유사한 값을 보였다[26].

### 3.1.2. 스피넬 용해

Figure 1에 서로 다른 온도에서 하소한 스피넬 분말을 양극으로 한  $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  전지의 방전용량을 충방전 횟수에 대해 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 하소온도가 높아질수록 스피넬 입자의 표면적은 감소하였으나, 실험에 이용한 충방전 범위(3.6 V ~ 4.3 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )에서는 용량감소가 더 적게 일어났다. 예를 들어, 800 °C에서 하소한 스피넬은 표면적이  $3.64 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었고 60회 충방전후, 초기 방전용량의 83%가 유지되었다. 그러나 600 °C에서 하소한 스피넬은 표면적이  $21.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었는데 60회 충방전 후의 용량은 초기용량의 절반으로 감소하였다. 600 °C에서 하소한 스피넬을 60회 충방전한 후 XRD로 분석한 결과 정방 구조로의 전이는 관찰할 수 없었다. 이 결과로부터 Jahn-Teller distortion에 의한

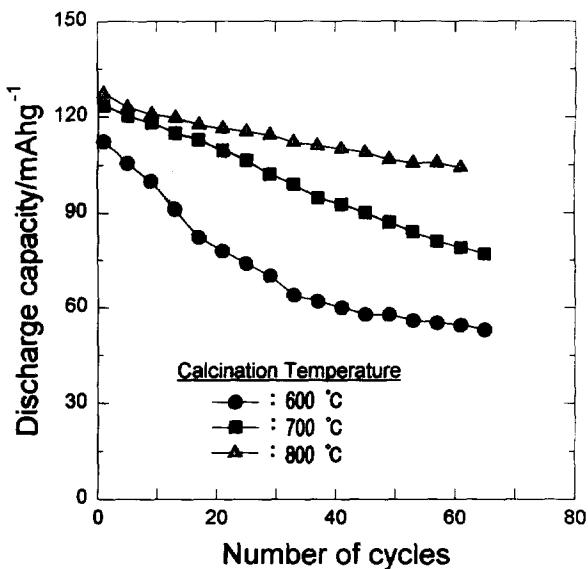


Figure 1. Discharge capacity of  $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cells according to cycle numbers. Cycling was carried out galvanostatically at a current density of  $1 \text{ mAcm}^{-2}$  between 4.3 and 3.6 V. The cathodes were composed of spinel oxides, acetylene black (Vulcan XC-72) and PTFE binder (75:21:4 in wt ratio).

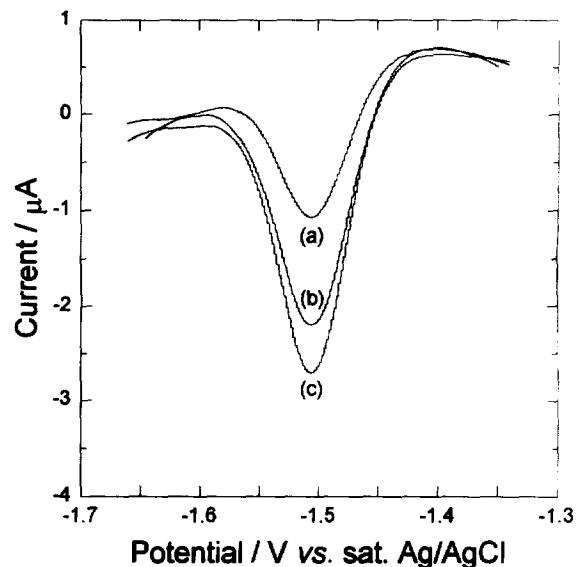


Figure 2. Differential pulse polarograms in 0.2 M ammonium tartrate buffer (pH=9.0). (a) after 20th cycle of  $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cell, (b) recorded with  $0.56 \text{ mM}$  of  $\text{Mn}^{2+}$  solution, and (c) after 40th cycle. The spinel oxide was calcined at 600 °C, and the cathode composition and cycling conditions were the same as those for Figure 1.

상전이는 4 V 영역에서의 용량감소에 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 스피넬 산화물의 용해에 대해 조사하기 위하여 충방전 도중 전해질(1 M  $\text{LiClO}_4$  in EC/PC)을 채취하여 실험방법에서 언급한 것처럼 펄스차이 폴라로그라피를 이용하여 전해질에 용해되어 있는 망간이온을 분석하였다. Figure 2에 20 회(a), 40 회(c) 충방전 후에 채취한 전해질의 폴라로그램(polarogram)을 나타내었다.

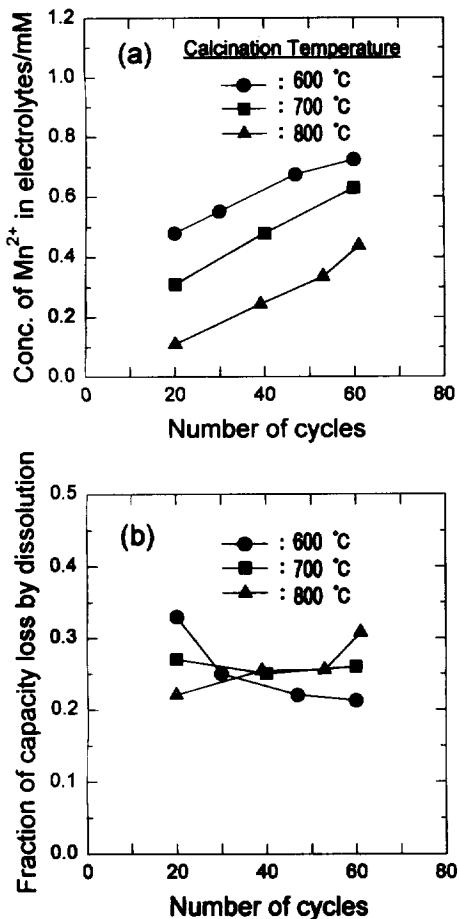


Figure 3. (a) Concentration of Mn<sup>2+</sup> ions in the electrolytes (1 M LiClO<sub>4</sub> in PC/DME) with repeated cycling. (b) Fractional capacity losses estimated from the Mn dissolution.

플라로그램에서 보면 피크 전압이 -1.5 V(vs. Ag/AgCl)로 Mn<sup>2+</sup>의 표준용액에서 얻은 피크 (b)의 전압과 정확히 일치하는 것으로부터 스피넬 망간 산화물은 전해질에 Mn<sup>2+</sup>의 형태로 용해됨을 알 수 있었다. 그리고 충방전 도중 전해질을 채취하여 전해질 내에 용해되어 있는 Mn<sup>2+</sup>의 양을 분석하여 Figure 3(a)에 나타내었다. 그럼에서 보면 세가지 전극 모두에서 충방전이 거듭됨에 따라 전해질 내의 망간양은 계속해서 증가하였다. 또한 600 °C에서 하소한 스피넬 분말을 이용하여 만든 전극의 용해가 가장 심하였고, 800 °C에서 하소한 것이 가장 적었다. 이것은 스피넬 산화물의 용해는 전해질과 스피넬 입자의 계면에서 일어나기 때문에 스피넬 입자의 표면적이 작을수록 용해가 적게 일어나는 것으로 생각되었다. 복합양극에서 스피넬 산화물의 용해로 인해 발생되는 활물질의 손실이 전체 용량감소에 미치는 비율을 Figure 3(b)에 나타내었다. 그럼에서 보면 활물질의 손실은 전체 용량감소의 20 ~ 33% 정도를 차지하였다. 이는 양극의 용량감소가 스피넬 산화물의 용해로 인해 야기되는 활물질의 손실 이외에 다른 요인에 의해 지배되고 있음을 암시하는 것이다.

### 3.1.3. 스피넬 용해의 반응기구

앞에서 언급한 것처럼, 스피넬 산화물은 4.3 V ~ 3.6 V 사이를 충방전할 경우 계속해서 전해질로 용해된다. 우선 스피넬 산화물 용해의 전압 의존성을 조사하기 위하여 복합양극에 3.8 V에서 4.2

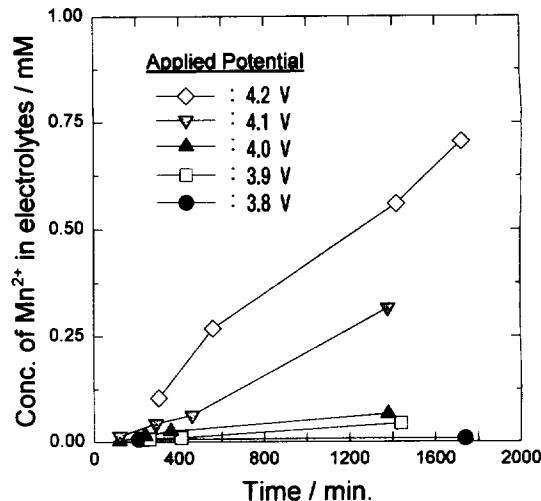


Figure 4. Concentration of Mn<sup>2+</sup> ions in the electrolytes as a function of time and cathode potentials. The composite cathode, loaded with 600 °C-calcined spinel, was polarized at a fixed potential and Mn<sup>2+</sup> concentration was monitored with time.

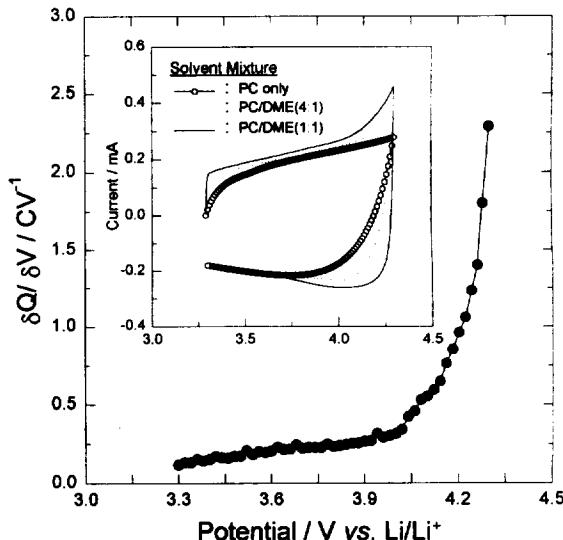
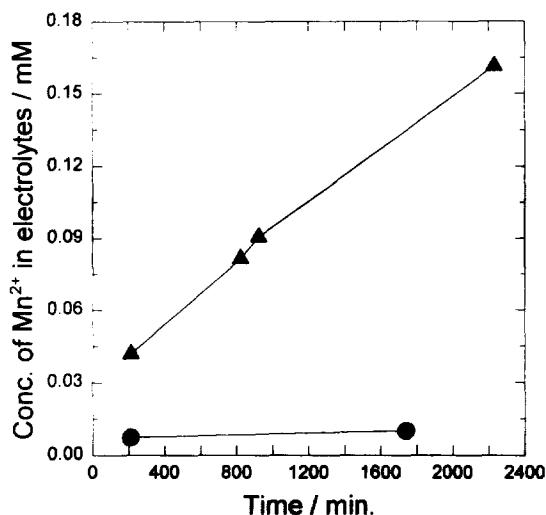


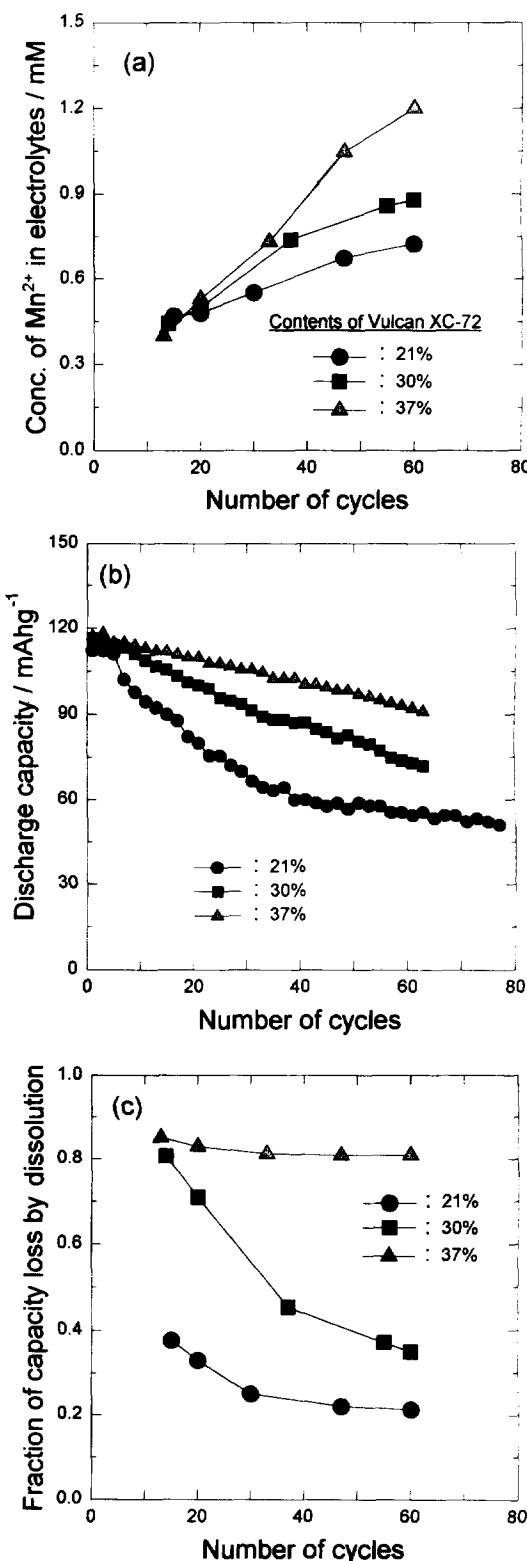
Figure 5. EVS (Electrochemical Voltage Spectroscopy) differential charge plot recorded with carbon electrode (Vulcan XC-72: Teflon binder = 95 : 5 in wt ratio) in PC/DME (1 : 1) + 1 M LiClO<sub>4</sub> electrolyte. The corresponding cyclic voltammograms recorded with different solvent compositions (with 1 M LiClO<sub>4</sub>) were presented in the inset. Scan rate = 1 mVs<sup>-1</sup>.

V 사이의 일정전압을 인가한 후, 시간에 따라 전해질로 용해되는 망간양을 분석하여 Figure 4에 나타내었다. 그림에서 보면, 양극에 인가되는 전압이 4.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 보다 작을 경우에는 스피넬 산화물의 용해는 무시할 수 있을 정도로 작다. 그러나 4.0 V 이상의 전압을 인가하면 전해질로 용해되는 망간양이 급격히 증가하였다. 흥미로운 사실은 스피넬 산화물의 용해가 Figure 5에 나타난 것처럼 기본전극에서의 전해질 산화반응과 유사한 전압의존성을 보인다는 것이다. PC와 DME의 혼합용매는 기본전극에 4.0 V 이상의 전압이 인가되면 산화되기 시작한다(Figure 5). EVS는 정상상태(steady-state)의 결과를 나타내기 때문에, 전해질 산화반응의 전압



**Figure 6.** Concentration of  $Mn^{2+}$  ions in the electrolytes (1M  $LiClO_4$  in PC/DME) against the elapsed time: (●); both carbon electrode (Vulcan XC-72:Teflon binder=95:5 in wt ratio) and composite electrode (spinel oxide:Vulcan XC-72:Teflon binder=75:21:4 in wt ratio) were left under open circuit conditions, and (▲); the carbon electrode was held at 4.2 V, while the composite electrode under open circuit condition. Two electrodes were placed as close as possible.

의존성은 물질전달(mass transfer)에 의한 영향이 배제되어 있다 [27,28]. 이 두 가지 결과로부터 전해질이 카본표면에서 산화됨으로써 생성된 중간체가 스피넬 산화물의 용해에 깊이 관련되어 있음을 알 수 있었다. 이러한 가정을 뒷받침하기 위하여 카본전극을 이용하여 세 가지 다른 혼합용매에 대해 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV) 실험을 수행하였다(inset of Figure 5). 이 순환전압전류곡선(cyclic voltammogram)으로부터 다음의 두 가지 사실을 알 수 있었다. 첫째는 DME의 함량이 증가할수록 산화전류가 증가하고 있다는 것과 둘째는 4.0 V 이상에서 환원전류가 산화전류의 크기에 비례해서 증가한다는 것이다. 이로부터 전해질(주로 DME)의 산화로 생성된 중간체가 어느 정도(적어도 CV실험의 time-scale 동안)는 안정하며 이렇게 안정한 중간체가 스피넬 산화물의 용해반응에 참여한다는 것을 유추할 수 있었다. 이러한 가정은 다음의 실험을 통해서 확인할 수 있었다. 카본전극(Vulcan XC-72 : PTFE binder = 95 : 5 wt%)과 복합전극(spinel oxide : Vulcan XC-72 : PTFE binder = 75 : 21 : 4 wt%)을 전해질 내에서 가능한 한 균질하게 위치시킨 다음 복합전극은 OCV 상태로 방치시키고, 카본전극에 전해질이 충분히 산화될 수 있는 전압(4.2 V vs.  $Li/Li^+$ )을 인가한 후 시간에 따라 전해질로 용해되는 망간양을 측정하여 Figure 6에 나타내었다. 그림에서 보면 카본전극을 OCV 상태로 방치시킬 경우에 전해질로 용해되는 망간의 양은 무시할 수 있을 정도로 작았다. 그러나, 카본전극에 전해질이 산화될 수 있는 전압이 인가되면 복합전극에서 스피넬 산화물이 용해되기 시작하였다. 이 실험을 통하여 카본에서 전해질이 산화되어 생성된 중간체가 복합전극으로 이동하여 스피넬 산화물의 용해반응에 참여하고 있음을 확인할 수 있었다. 스피넬 산화물의 용해 반응은 (1)식처럼  $Mn^{3+}$ 의 불균등화 반응(disproportionation reaction)을 통해 진행된다고 문헌에 보고되어 있다[26]. 그러나, 위의 실험결과를 종합해 보면, 스피넬 산화물의 용해는 전해질이 산화될 수 있는 전압(> 4.0 V vs.  $Li/Li^+$ )에서 일어나는 데 이 전압에서 망간은 주



**Figure 7.** (a) Concentration of  $Mn^{2+}$  ions in the electrolytes against cycle numbers. The spinel oxides were calcined at 60 °C. Carbon contents in the composite cathodes were varied. (b) discharge capacity profiles according to cycle numbers. (c) fraction of material loss (due to Mn dissolution) over the total capacity loss.

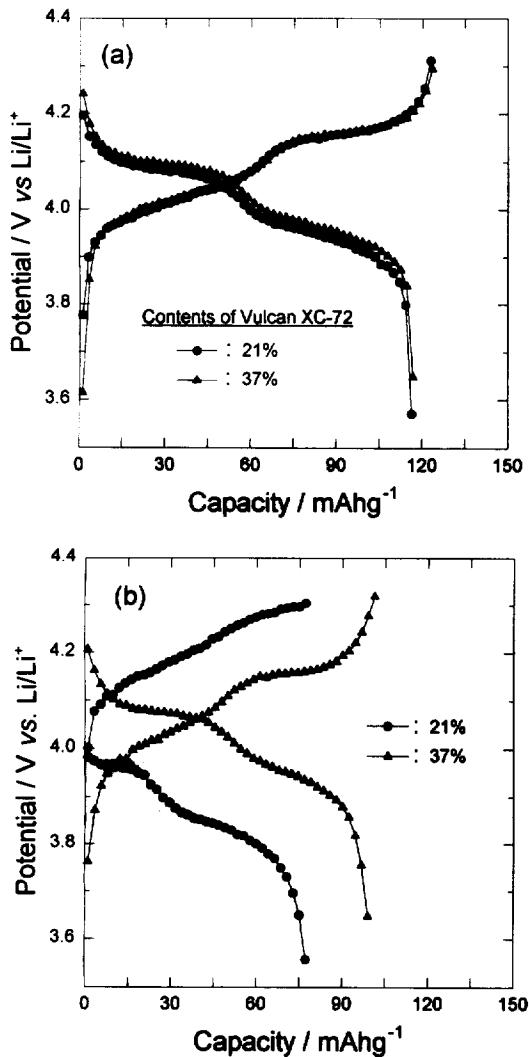


Figure 8. Charge/discharge profiles of the Li/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cells. The spinel oxides were prepared by firing at 600 °C: (a) the 1st charge/discharge curves and (b) the 24th cycle curves.

로 Mn<sup>4+</sup>의 형태로 존재하고 있으므로 (1)식을 통해 일어나는 스피넬 산화물의 용해는 극히 미비할 것으로 생각된다.



### 3.1.4. 스피넬 양극의 용량 감소

도전재의 함량을 변화시켜 만든 전극의 방전용량, 전해질에 용해되어 있는 망간의 양 그리고 전체 용량감소 중 스피넬 산화물의 용해가 차지하는 비율 등을 Figure 7에 나타내었다. 스피넬 분말은 600°C에서 하소한 것을 사용하였고, 도전재는 Vulcan XC-72를 무게비로 21, 30, 37%가 되게 하여 전극을 성형하였으며 전해질은 1 M LiClO<sub>4</sub> in PC/DME를 이용하였다. 본 실험에서 특이한 것은 도전재의 함량이 증가할수록 활물질의 용해정도가 큼에도 불구하고 용량감소폭이 적다는 것이다. 더구나 전체 용량감소 중 활물질의 용해가 차지하는 비율도 도전재의 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 보였다. 그럼에서 보면 활물질의 용해량은 도전재의 함량에 비례해서 증가하고 있다. 이는 앞서 언급한 것처럼 도전재의 함량이 많을수록 전해질의 산화 반응에 의해 생성되는 산의 양이 증가

되기 때문이다. 그러나 Figure 7(a), (b)에서 보는 것처럼 용량 감소는 도전재의 함량(즉 활물질의 손실)과는 반비례하는 결과를 보였다. 더구나, Figure 7(c)에서 보는 것처럼 도전재의 함량이 37%인 전극에서는 스피넬 산화물의 용해에 의한 활물질의 손실이 용량감소에 미치는 비율이 80%인 반면에 도전재의 함량이 21%인 전극은 전체용량감소 중 활물질의 손실이 20 ~ 40% 정도를 차지하였다. 그러므로, 도전재의 함량이 충분할 경우(예를 들면 37%가 포함된 전극)에는 활물질의 손실이 용량감소의 주된 원인이라 할 수 있다. 이것은 용량감소는 다른 전극에 비해 적지만 스피넬 산화물의 용해에 의한 활물질의 손실이 많기 때문에 바람직한 것은 아니다. 그러나 활물질의 손실을 줄이기 위해 도전재의 함량을 줄이면 제 2의 요인에 의해 더 큰 용량감소가 일어난다. 용량감소를 유발시키는 제 2의 요인은 활물질의 용해에서 기인하는 전극저항의 증가에서 찾을 수 있다.

Figure 8에 600 °C에서 하소한 스피넬 산화물을 양극 활물질로 하고 도전재의 함량을 달리하여 만든 전극의 첫 번째와 24번째 충방전 곡선을 나타내었다. 그림에서 보면 초기 충방전 모양은 도전재의 함량에 관계없이 서로 유사하였다. 즉, 잘 알려진 바대로 두 단계의 충방전 모양을 보여 주고 있으며 충방전시 분극도 거의 유사하게 일어나고 있다. 그러나 24번째 충방전에서는 다른 경향을 보였다. 즉, 도전재의 함량이 37%인 전극은 충방전 모양이 처음의 것과 유사할 뿐만 아니라 분극의 증가도 거의 없었다. 반면에 21%인 전극은 분극의 증가에 의해 2-phase 반응이 완전히 끝나지 않은 상태에서 cut-off 전압에 도달해 충전이 종료되었으며 그 결과 충전이 완전히 일어나지 못했기 때문에 방전용량도 감소하게 되었다. 이런 불완전한 충전은 전극저항이 증가되어 분극이 커지기 때문이다. 그렇다면 충방전이 반복됨에 따라 전극저항이 증가되는 이유는 무엇일까? 그 단서는 Figure 1, Figure 3(a) 그리고 Figure 7(a)와 (b)에서 찾을 수 있는데 이들을 비교해 보면 충방전이 반복됨에 따라 스피넬 산화물의 용해와 용량감소가 유사한 경향성을 가지고 있음을 알 수 있다. 위의 결과로부터 다음과 같은 가설을 세울 수 있다. 스피넬 산화물의 용해 반응기구에서 언급한 것처럼 스피넬 산화물의 용해가 계속 진행되면 활물질 입자 표면에는 스피넬의 구성성분인 리튬, 망간 그리고 산소이온이 부족한 결핍층(depleted layer)이 생성된다. 복합 양극 내에서는 활물질 입자와 도전재 입자사이의 접촉점을 통해 전자가 전달되며, 또한 활물질 입자와 도전재 입자 그리고 전해질이 접촉하는 삼상계면을 통해 리튬 이온의 삽입과 추출반응이 진행된다. 그런데, 스피넬 산화물의 용해에 의해 스피넬 입자 표면에 생성된 결핍층은 도전재 입자와의 접촉면적을 감소시켜 전자의 이동뿐만 아니라 리튬 이온의 삽입과 추출반응에 대한 장벽으로 작용한다. 이러한 장벽은 스피넬 전극의 충방전 과정에서 분극을 증가시키는 요인으로 작용할 것이다. 양극 내에 도전재의 함량이 충분할 경우에는, 이미 도전재와 스피넬 입자사이의 접촉면적이 충분하기 때문에 스피넬 산화물의 용해에 의해 생성되는 결핍층의 영향을 도전재의 함량이 적은 전극에 비해 적게 받을 것이다. 이러한 가설을 확인하기 위하여, 교류 임피던스법을 이용하여 도전재의 함량이 다른 복합양극의 전기화학적 특성을 조사하였다. 임피던스 스팩트럼은 충방전을 반복한 후 방전말기에 측정하였고(Figure 9), 그 결과를 Figure 9에 나타나 있는 등가회로로 분석하여 각 임피던스 변수들을 Table 3에 나타내었다. 등가회로에서 R<sub>s</sub>는 양극과 기준전극 사이의 전해질 저항을 나타내며, R<sub>contact</sub>은 복합 전극 내에서 도전재 입자와 스피넬 입자사이의 접촉저항을, R<sub>el</sub>은 리튬 이온의 삽입과 추출반응에 대한 전극반응 저항을, Z<sub>w</sub>는 Warburg 임피던스를 그리고 C<sub>d</sub>은 전류집전체와 양극사이의 전기이중층(double-layer) 캐패시턴스를 나타낸다. 두 전극에서 R<sub>s</sub>가 차이가 나는 것은 기준전극과 양극사이의

Table 3. Deconvoluted AC Impedance Parameters as a Function of Carbon Loading and Cycle Numbers

Carbon content	Number of cycles	$R_s$ ( $\Omega$ )	$C_d$ (Farad)	$Q_1'(\Omega^{-1})$		$R_{\text{contact}}$ ( $\Omega$ )	$Q_2'(\Omega^{-1})$		$R_d$ ( $\Omega$ )	$Z_w$ ( $\Omega$ )
				$Y_0$	$n$		$Y_0$	$n$		
21%	initial	20.0	0.10	$5.22 \times 10^{-6}$	0.95	6.3	$1.06 \times 10^{-3}$	0.67	48.3	0.11
	20	18.5	0.27	$1.01 \times 10^{-5}$	0.89	12.7	$5.66 \times 10^{-4}$	0.58	33.6	0.10
	31	18.5	0.37	$1.70 \times 10^{-5}$	0.84	17.8	$4.05 \times 10^{-4}$	0.61	39.9	0.08
	41	18.5	0.55	$1.77 \times 10^{-5}$	0.84	20.8	$3.79 \times 10^{-4}$	0.61	47.0	0.09
37%	initial	15.2	0.17	$1.14 \times 10^{-6}$	1.0	0.0	$1.26 \times 10^{-4}$	0.69	6.2	0.18
	18	15.1	0.35	$3.50 \times 10^{-6}$	1.0	5.0	$1.58 \times 10^{-4}$	0.68	9.2	0.14
	27	15.6	0.41	$3.36 \times 10^{-6}$	1.0	5.0	$1.35 \times 10^{-4}$	0.68	11.7	0.13
	35	15.7	0.46	$3.39 \times 10^{-6}$	1.0	5.5	$8.23 \times 10^{-5}$	0.74	12.3	0.11

\*  $Q$ 는 회로 설명 코드로 상수-상각 요소(CPE)를 나타낸다. CPE의 대역은  $Y(\omega) = Y_0 \cdot (j\omega)^n$ 이다.

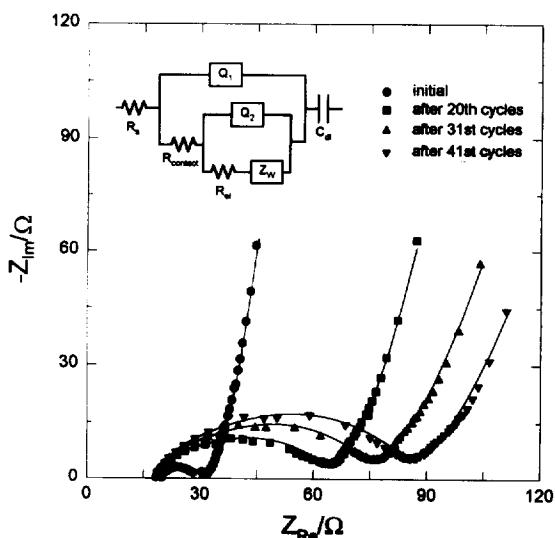


Figure 9. Ac impedance spectra obtained with two composite cathodes of different carbon loadings. The spinel oxide was prepared by firing at 600 °C. The solid line indicates the best-fitting with the equivalent circuit depicted in the inset.

거리가 서로 다르기 때문에, 충방전이 반복되어도 실험 오차 내에서 그 변화폭이 매우 작았다.  $Q$ 는 CPE(constant phase element)를 나타내는 CDC(circuit description code)로,  $Y(\omega) = Y_0 \cdot (j\omega)^n$ 의 어드미턴스로 표현할 수 있다. CPE의 특성은  $n$  값으로 결정될 수 있는데,  $Q_1$ 은  $n=1$ 에 근접한 값을 갖는 것으로부터 순수한 캐파시터(capacitor)의 특성을 가짐을 알 수 있었고,  $Q_2$ 는  $n=1$ 보다 작은 값을 가지는 데 이는 전극반응에 의한 CPE가 갖는 일반적인 특성이다.  $Z_w$ 의 값은 충방전이 반복됨에 따라 서서히 감소하고 있는 데 정확히 분석하기에는 너무 작은 값이었다.

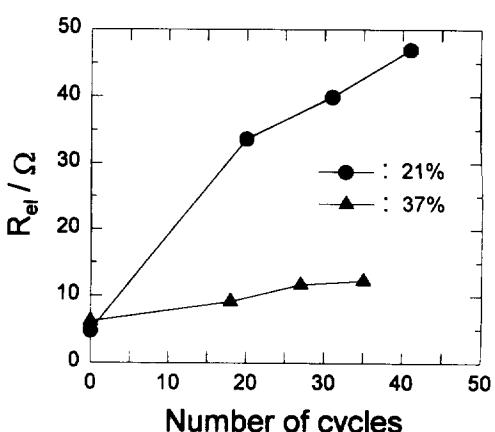
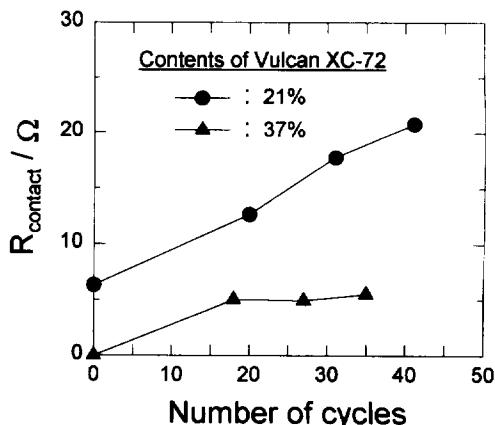


Figure 10. Evolution of  $R_{\text{contact}}$  and  $R_{\text{el}}$  with repeated cycling. Two composite cathodes with different carbon loadings were compared to each other.

$R_{\text{contact}}$ 과  $R_{\text{el}}$ 의 값을 충방전 횟수에 따라 Figure 10에 도시하였다. 그림에서 보면 초기(스피넬 산화물의 용해가 일어나기 전)에는 접촉저항이 도전재를 37% 함유하고 있는 전극은 0.0  $\Omega$ 을, 그리고 21%를 함유하고 있는 전극은 6.3  $\Omega$ 을 나타냈는데 이것은 앞에서 언급한 것처럼 도전재의 함량이 클수록 도전재 입자와 스피넬 입자사이의 접촉면적이 증가되기 때문이다. 충방전이 반복됨에 따라 두 전극 모두 접촉저항이 증가하고 있으나 21%를 함유하고 있는 전극의 접촉저항 증가가 더 빠르게 일어났다. 또한  $R_{\text{el}}$ 의 값도 비슷한 경향으로 증가하였다. 충방전이 반복됨에 따라  $R_{\text{el}}$ 이 증가되는 것은 스피넬 산화물의 용해가 지속됨에 따라 리튬의 충간삽입·추출반응이 일어나는 삼상계면(스피넬 입자와 카본 그리고 전해질이 접촉되어 있는 계면)의 면적이 감소하기 때문이라고 생각할 수 있다. 위와 같이  $R_{\text{el}}$ 과  $R_{\text{contact}}$ 이 증가되기 때문에 전극의 분극이 증가되어 불완전하게 충전되고 그 결과 전극의 용량이 감소되는 것이다.

지금까지의 결과를 정리해 보면, 스피넬 전극의 용량감소는 두 가지 원인에 의해서 진행됨을 알 수 있었다. 스피넬 산화물의 용해로 인하여, 활물질이 감소함으로써 나타나는 용량감소와 분극의 증가로 나타나는 용량감소가 그것이다. 복합전극에서 카본의 함량이 작게 되면 스피넬 산화물의 용해는 적게 일어나지만 스피넬 입자와 카본 입자사이의 접촉면적이 충분하지 못하여 접촉저항과 전극반응저항이 크게 증가하기 때문에 용량감소가 주로 분극 증가에 의

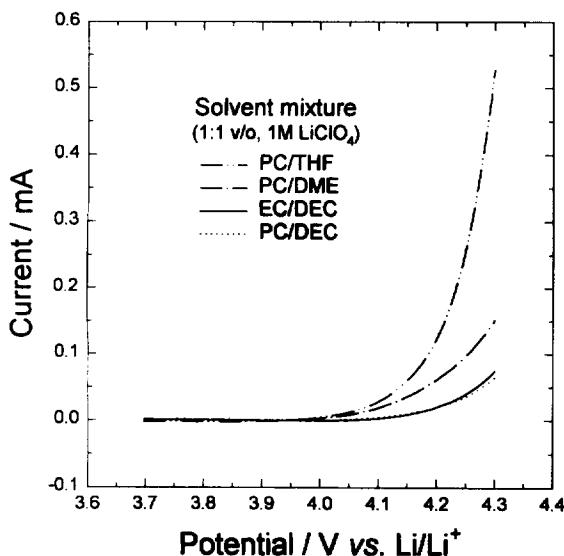


Figure 11. Linear sweep voltammograms recorded with a composite carbon electrode (Ketjenblack EC : Teflon binder = 86 : 14 in wt ratio, apparent area = 1 cm<sup>2</sup>) in different mixed solvents (1:1 volume ratio with 1 M LiClO<sub>4</sub>). Charging current was subtracted from the raw data. Scan rate = 1 mVs<sup>-1</sup>.

해 일어난다. 그러나 반대로 카본의 함량이 증가되면 분극 증가는 둔화되나 스피넬 산화물의 용해에 의한 활물질의 손실이 용량감소의 주된 원인이 된다.

### 3.2. 전해질이 스피넬 용해와 용량감소에 미치는 영향

#### 3.2.1. 용매의 산화반응과 스피넬 산화물의 용해

스피넬 산화물의 용해는 4.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 이상에서 도전재로 사용되는 카본표면에서 산화되는 전해질이 큰 영향을 미침을 앞절에서 언급하였다. 스피넬 산화물의 용해를 유발시키는 중간체를 확인하기 위하여, 먼저 서로 다른 용매를 이용하여 전해질을 만들었을 때 전해질의 산화반응에 어떤 변화가 있는지를 조사하였다. Figure 11에 Ketjenblack EC와 Teflon binder를 무게비로 86 : 14로 혼합하여 제작한 카본전극에서 유기용매의 종류에 따른 산화전류의 크기를 나타내었다. 이때 리튬염은 LiClO<sub>4</sub>로 고정하였고 용매는 크게 ether 계열과 carbonate 계열로 구분하였다. 그림에서 보듯이 4 V 이상에서의 산화전류는 ether 계열의 용매가 carbonate 계열의 용매보다 월등히 크게 나타났고, ether 계열에서는 THF가 DME보다 크게 나타났다. 이를 용매를 전해질로 사용할 때 충방전 과정에서 용해되는 망간이온의 농도를 측정하여 Figure 12에 나타내었다. 그림에서 보면 카본전극에서 쉽게 산화되는 ether 계열의 용매를 전해질로 사용할 때 스피넬 산화물의 용해가 급격히 일어났다. 또한 스피넬 산화물의 용해가 급격히 일어나는 PC/THF 혼합용매에서의 용량감소가 다른 전해질에 비해 크게 일어났다(Figure 13). 위의 결과로부터 전해질 산화반응과 스피넬 산화물의 용해 그리고 양극의 용량감소가 서로 밀접한 관련이 있음을 다시 한 번 확인할 수 있었다.

#### 3.2.2. 용매의 산화반응에 의한 산의 생성

앞절에서 살펴본 것처럼 1 M LiClO<sub>4</sub>가 포함된 PC/THF 전해액에서 전해질 산화반응이 가장 급격히 일어났다. 이번 절에서는 전해질 산화반응의 반응기구와 스피넬 산화물의 용해를 유발시키는

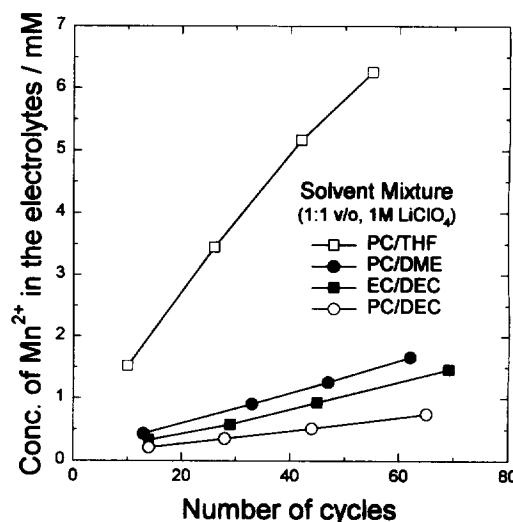


Figure 12. Mn<sup>2+</sup> contents dissolved from composite cathodes during the charge/discharge cycling. Cycle test was carried out galvanostatically at a current density of 1 mAcm<sup>-2</sup> at 4.3–3.6 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>). The composite cathodes were prepared with spinel oxides, Ketjenblack EC and Teflon binder (72 : 20 : 8 in wt ratio). The indicated mixed solvents with 1 M LiClO<sub>4</sub> were used as the electrolyte.

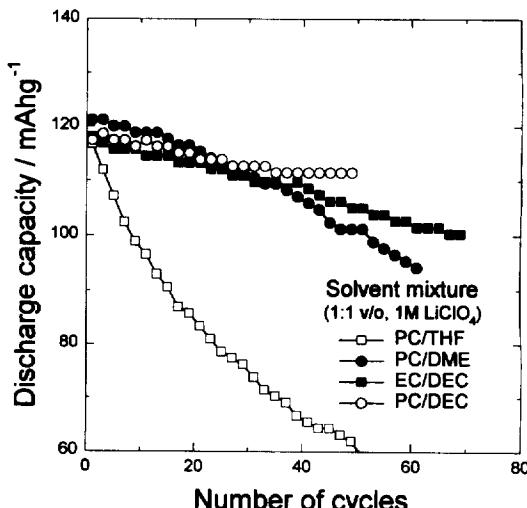


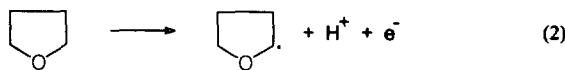
Figure 13. Discharge capacity profiles of 4V Li/LixMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cells in different electrolyte solutions. The cells were designed to be cathode-limited such that the observed discharge capacity values represent those of spinels.

중간체에 대해 조사하였다. 문헌에 보고된 결과를 종합해 보면, THF/LiClO<sub>4</sub>로 구성된 전해질계에서 가능한 산화반응은 식(2)에서 식(6)과 같다[29-34].

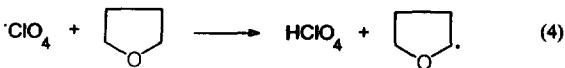
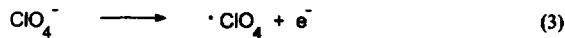
식(2)에서 식(4)를 보면 용매분자는 두 가지 경로를 거쳐 산화될 수 있다. 즉, 용매가 직접 라디칼(radical)로 산화되거나 또는 음이온(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)의 산화로 생성된 음이온 라디칼이 용매의 산화 반응을 매개할 수 있다. 두 가지 반응기구 중 어느 것이 우세한지는 문헌마다 서로 다르게 보고하고 있기 때문에 정확히 알 수는 없다. ESR(electron spin resonance) 실험을 통해 라디칼의 존재를 확인

하고, 이 라디칼이 용매의 산화를 매개한다는 보고도 있다[34]. 위의 두 경로 중 어느 경로를 거쳐 용매가 산화되는지 확실히 알 수는 없지만, 용매분자의  $\alpha$  위치가 공격을 받아 산화반응이 일어난다는 것과 이 산화반응의 부산물이  $H^+$ 이라는 공통점을 가지고 있다. 전해질 산화반응의 부산물로 생성되는  $H^+$ 는 EGA(electro-generated acids)라 불리며, 1980년대부터  $H^+$  촉매가 필요한 비수용액계(nonaqueous system)에서의 유기합성 분야에 널리 이용되어 왔다[32]. 이들의 결과를 보면, 용매와 용질의 종류에 따라 EGA의 산도(acidity)가 차이가 있으며 염의 종류에 따라 대략적으로 다음과 같은 순서로 EGA의 산도가 감소한다.

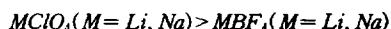
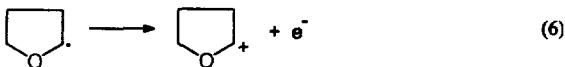
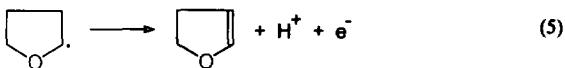
## 1) Direct oxidation of THF



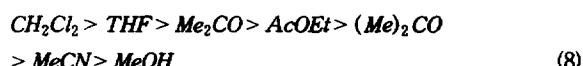
## 2) Mediated oxidation via perchlorate radicals



## 3) Further oxidation



즉,  $\text{ClO}_4^-$  가  $\text{BF}_4^-$  보다 EGA를 만들기 쉬우며, 용매의 경우는



식 (8)의 순서로 용매분자의  $\alpha$  위치의 반응성이 증대될수록 EGA의 산도가 증가된다. Ether의  $\alpha$  위치의 반응성이 큰 이유는 생성된 라디칼이 공명효과(resonance effect)에 의해 쉽게 안정화되기 때문이다. 반면에 carbonate의 경우에는 carbonyl 기의 전자 끌기 효과(electron-withdrawing effect)에 의해 라디칼의 생성이 억제되기 때문에 산화반응이 용이하지 않다. Figure 11에서 ether 계 용매를 포함하고 있는 전해액에서 전해질 산화반응에 의한 산화전류가 carbonate에 비해 크게 나타난 것은 이와 같은 맥락으로 설명할 수 있다.

전해질의 산화반응 부산물이  $H^+$ 이라는 가설을 확인하기 위하여 카본전극에 일정전압(4.2 V vs. Li/Li<sup>+</sup>)을 인가하여 전해질을 산화시키면서 전해질 내  $H^+$  농도변화를 수소이온 선택성 유리 전극(proton-selective glass electrode)으로 관찰한 결과, 일반적으로  $H^+$ 의 농도가 증가할수록 유리전극의 전압이 증가하였다. 전해질의 산화반응이 용이한 ether 계 용매를 사용할 때가 carbonate 계 용매를 사용할 때보다 유리 전극의 전압이 더 크게 증가하였다. 이것은 ether 계 용매가 carbonate 계 용매보다 더 쉽게 산화되어  $H^+$ 이 많이 생성되기 때문이다. 위의 사실로부터 용매의 산화 반응이

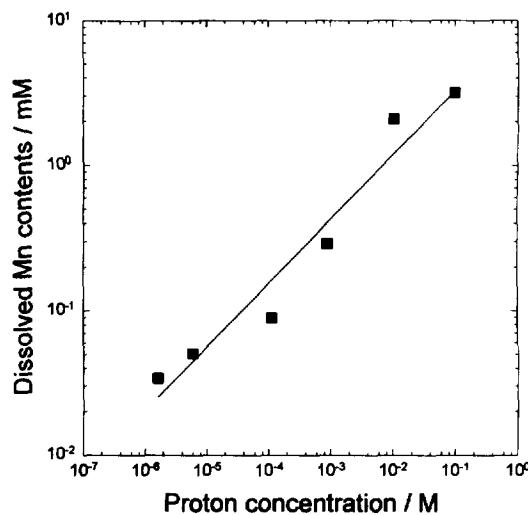
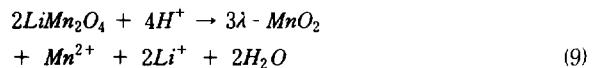


Figure 14. Dissolved  $Mn^{2+}$  contents in aqueous solutions of different pH. For this measurement, 13 mg of spinel powder was dispersed in 200 ml of pH-adjusted aqueous solutions and then stirred for 80 min. The solution pH was adjusted by dissolving a proper amount of  $\text{LiClO}_4$  and  $\text{HClO}_4$  in distilled water.

용이하게 일어나는 전해질의  $H^+$  농도가 그렇지 않은 전해질 계보다 더 크다는 것을 알 수 있었다. 다음은 전해질의 산화 반응으로 생성된  $H^+$ 이 과연 스피넬 산화물의 용해를 유발시키는지에 대해 알아보았다. Hunter는[35] 스피넬 리튬 망간 산화물을 처리하면  $\lambda\text{-MnO}_2$ 가 생성된다고 보고하고 있는데 그 반응식을 적어보면 다음과 같다.



스피넬 산화물은 산성 수용액에서  $\text{Li}^+$  이온이 추출되면서  $\lambda\text{-MnO}_2$ 가 생성되는 과정에서 망간이  $Mn^{2+}$ 의 형태로 용해된다. 위 반응에 대한 pH 의존성을 조사하기 위하여  $H^+$  농도를 변화시키면서 수용액으로 용해되는  $Mn^{2+}$ 의 양을 펄스차이 폴라로그라피로 분석하였다. 이를 위하여 먼저 100 mL 비이커에 중류수를 70 mL 정도 넣고 0.1 mol  $\text{LiClO}_4$ 를 넣어 완전히 녹였다. 여기에 유리 전극을 담근 후 과염소산( $\text{HClO}_4$ )을 첨가하면서 원하는 pH로 맞추었다. 이 용액을 100 mL 눈금 플라스크에 옮긴 다음 중류수를 더 첨가하여 100 mL를 만들었다. 여기에 스피넬 분말 13 mg을 넣고 80 분 동안 교반시킨 다음 용액을 채취하여 수용액에 녹아 있는 망간의 양을 분석하여 Figure 14에 나타내었다. 그럼에서 보면 수용액의 산농도가 증가할수록 용해되는 망간양이 계속해서 증가하였다. 위의 두 가지 결과 - 전해질의 산화 반응에 의해 유기전해질 내의  $H^+$  농도가 증가한다는 것과 수용액에서  $H^+$  농도가 증가할수록 스피넬 산화물의 용해가 촉진된다는 것 -로 부터 전해질의 산화 반응으로 생성되는  $H^+$ 가 스피넬 산화물의 용해를 촉진시킴을 명백히 확인할 수 있었다.

3.2.3. 망간 용해에 의한 스피넬  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 의 구조 변화

스피넬 산화물이 산의 공격을 받게 되면 스피넬 구조에서 망간은 환원되어 전해질에  $Mn^{2+}$ 의 형태로 용해된다. 그러면 이러한 용해과정을 통해 스피넬 구조에는 어떠한 변화가 생길까? 산의 공격

Table 4. Analytical Data for Acid-Treated Spinel Powders

Exposed time (h)	Li (wt %)	Mn (wt %)	O (wt%)	Average oxidation state of Mn	Empirical formula
0	3.74	59.0	37.26	3.60	$\text{Li}_{0.98}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$
6.7	3.66	58.3	38.04	3.62	$\text{Li}_{0.97}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$
30	3.71	59.8	36.43	3.57	$\text{Li}_{0.97}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$
76.7	3.58	61.0	35.42	3.55	$\text{Li}_{0.98}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$
stoichiometric spinel	3.84	60.8	35.36	3.50	$\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{2.0}\text{O}_4$

을 받아 스피넬 구조에서 리튬과 망간 또는 산소 이온이 추출되면 스피넬 산화물의 물리화학적(physicochemical) 특성(망간의 평균산화수, 망간의 함량, 표면적, 격자상수 등)이 변화되리라 생각된다. 따라서 이러한 물성을 측정함으로써 스피넬 산화물의 용해 반응기구를 확인할 수 있을 것이다. 이를 위해서는 스피넬 산화물을 전압이나 전류를 인가하지 않고 스피넬을 용해시킬 수 있는 방법을 이용했는데, 이것은 스피넬에 전류나 전압을 인가하면 전기화학 반응에 의해 리튬이 삽입되거나 추출될 수 있으므로 측정하고자 하는 여러 인자들이 변화될 수 있기 때문이다. 전압이나 전류를 인가하지 않고 스피넬 산화물을 용해시킬 수 있는 방법은 separator로 사용한 Celgard 2500으로 봉투를 만들어 스피넬 분말을 넣고 도전재와 바인더만으로 성형한 카본전극 사이에 위치시킨다. 카본전극에 전해질이 산화될 수 있는 전압(4.2 V vs. Li/Li<sup>+</sup>)을 인가하면 카본 표면에서 산화되어 생성된 H<sup>+</sup>가 스피넬을 공격하여 스피넬 산화물의 용해반응이 일어난다. 일정시간이 경과한 후 스피넬 분말을 꺼내 리튬염이 포함되지 않은 PC/DME 혼합용매로 리튬염을 녹여낸 다음, 진공 건조기(100 °C)에서 이를간 건조하여 남아 있는 용매를 모두 제거한 후 조성을 분석하여 Table 4에 나타내었다. 같은 시간 동안 스피넬 분말을 전해질에 담궈 둔 후 위의 건조과정과 같이 건조한 후 조성을 분석한 결과 단순히 전해질에 담궈져 있는 것만으로는 스피넬 산화물의 조성이 아무 변화가 없음을 확인하였다. 또한 스피넬을 포함한 복합전극을 스피넬 분말속에 위치시켜 시간에 따른 OCV의 변화도 관찰하였다. Figure 15(a)와 Table 4에서 보는 것처럼 스피넬 산화물이 산의 공격을 받으면 리튬 함량이 지속적으로 감소한다. 반면에 망간의 함량은 초기에는 감소하다가 다시 증가하는 경향을 평균 망간산화수와 OCV는 증가하다가 감소하는 경향을 보였다. 위와 같은 시간 의존성으로부터 다음과 같은 것을 추론할 수 있었다. 즉 망간 산화물의 용해 초기에는 산소이온골격은 그대로 유지된 상태에서 리튬과 망간 이온만이 용해된다. 그 결과로 망간의 총량이 감소하기 때문에 평균 망간 산화수와 OCV가 증가하는 것으로 생각된다. 그러나 스피넬 산화물의 용해가 계속 진행되면, 스피넬 산화물의 구조에서 망간 이온이 부족한 정도가 지나쳐 산소이온골격 자체도 붕괴되는 것으로 생각된다. 이상의 결과를 종합해 보면 스피넬 산화물의 용해가 어느정도 진행되면 입자 표면의 스피넬 구조체가 붕괴되면서 스피넬 산화물 자체가 용해된다.

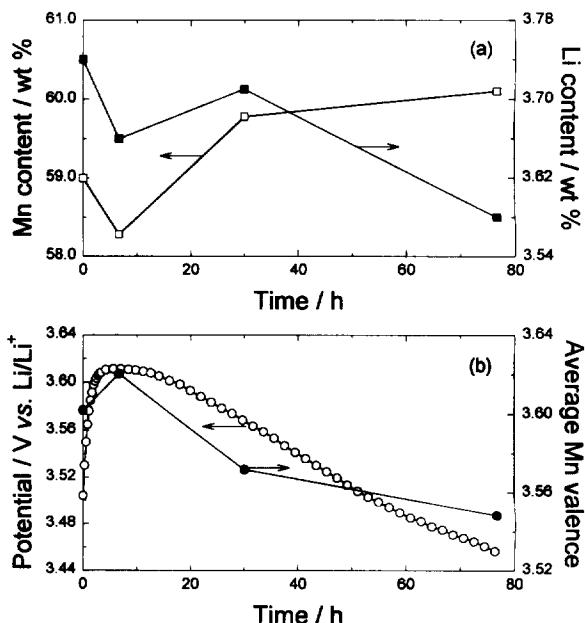
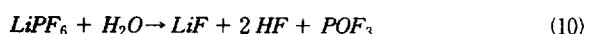


Figure 15. (a) Fractional Li and Mn contents in acid-attacked spinel powders as a function of treatment time and (b) Average Mn valence calculated from the chemical analysis data and open-circuit potential of a composite electrode (spinel : Ketjenblack EC : Teflon binder = 72 : 20 : 8 in wt ratio). The electrode potential was monitored while a separate composite carbon electrode (Ketjenblack EC : Teflon binder = 86 : 14 in wt ratio) was being held at 4.2 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) to facilitate acid generation.

### 3.2.4. 활물질의 용해에 미치는 리튬염의 영향

용매의 산화는 리튬염 음이온의 산화반응과도 밀접한 관련이 있다. 본 절에서는 음이온의 종류에 따른 전해질 산화반응에 대해 조사하였다. 리튬염의 영향을 좀 더 명확히 비교하기 위하여 산화반응이 비교적 용이하게 일어나는 ether 계 용매 중의 하나인 DME를 이용하였다. 혼합용매를 PC/DME로 고정시키고 리튬염을 달리하면서 전해질의 산화정도와 망간 용해량의 변화를 조사하였다. Figure 16에는 카본전극에 일정전압(4.2 V vs. Li/Li<sup>+</sup>)을 인가하고 시간이 경과함에 따라 전해질 내의 H<sup>+</sup> 농도변화를 유리 전극으로 읽어 도시하였다. 이 실험을 통해서 두가지 의미 있는 결과를 얻을 수 있었다. 첫째는 리튬염의 종류에 따라 초기 산농도가 서로 다르게 나타나고 있다는 것이다. 초기 산농도는 카본전극에 전압을 인가하지 않은 상태이기 때문에 전해질의 산화에 의해 생성되는 산의 양을 의미하는 것이 아니라 전해질이 처음부터 함유하고 있는 산의 농도를 나타내는 것이다. 특히 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> 음이온을 포함하고 있는 전해질의 초기 H<sup>+</sup> 농도가 크게 나타났는데, 이는 리튬염이나 용매에 포함되어 있는 수분에 의한 영향으로 설명할 수 있다. 예를 들어, LiPF<sub>6</sub>는 소량 존재하는 H<sub>2</sub>O에 의해 다음 반응을 거쳐 쉽게 분해되어 산(HF)을 생성한다고 알려져 있다[22].



전해질에 이미 포함되어 있는 산에 의한 영향을 조사하기 위하여, 스피넬 전극을 이들 전해질에 담근 후 일정시간이 경과한 다음 전해질에 용해되어 있는 망간양을 분석하였다. Table 5에서 보면,

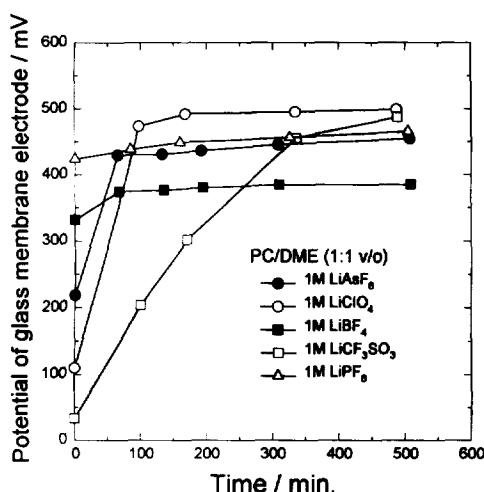


Figure 16. Potential variations of a proton-selective glass membrane electrode in different salt solutions (PC/DME). Potential was monitored while a separate composite carbon electrode (Ketjenblack EC : Teflon binder = 86 : 14 in wt ratio) was held at 4.2 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) to facilitate acid generation. A more positive potential in the scale corresponds to a higher proton concentration.

Table 5. Dissolved Mn Contents Analyzed after the Composite Cathode (Spinel : Ketjenblack EC : Teflon binder = 72 : 20 : 8 in wt ratio) Was Contacted with Freshly Prepared Electrolyte Solutions of Different Li Salts for 2 days

Li salt	Dissolved Mn contents (mM)
1 M LiPF <sub>6</sub>	0.55
1 M LiBF <sub>4</sub>	0.03
1 M LiClO <sub>4</sub>	negligible
1 M LiAsF <sub>6</sub>	negligible
1 M LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	negligible

LiPF<sub>6</sub>나 LiBF<sub>4</sub>가 포함되어 있는 전해질에서는 스피넬 산화물의 용해가 일어나고 있다. 이는 이러한 전해질들이 이미 스피넬을 용해시키기에 충분한 정도의 산을 포함하고 있음을 의미한다. 또한 LiClO<sub>4</sub>나 LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>를 이용한 전해질은 스피넬 산화물의 용해가 거의 일어나지 않는 것으로 부터 초기(Figure 16의 t = 0)에는 산이 거의 포함되어 있지 않음을 알 수 있었다. Figure 16으로부터 얻을 수 있는 또 다른 결과는 전해질 산화 반응이 시작된 후 유리 전극의 전압이 증가하고 있다는 것이다. 그럼에서 보면 유리 전극 전압이 LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiClO<sub>4</sub>를 리튬염으로 사용했을 때는 400 ~ 500 mV 정도의 변화가 있었으며, LiAsF<sub>6</sub>는 200 mV 정도, 그리고 LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>는 50 mV 정도의 변화가 있었다. 유리 전극의 전압 변화 폭은 앞에서 언급한 것처럼 H<sup>+</sup> 농도변화와 관련이 있으므로 전해질의 산화정도를 나타내는 척도가 될 수 있다. 즉 유기용매의 산화는 리튬염의 종류에 의해서도 크게 좌우되는데 PC/DME 1 M LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 전해질이 산화되기 가장 쉬우며 반대로 LiPF<sub>6</sub>를 포함한

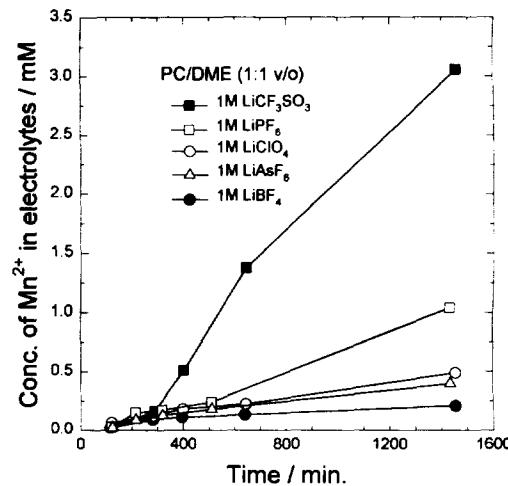


Figure 17. Dissolved Mn<sup>2+</sup> contents in different salt solutions (PC/DME) which were monitored while a composite electrode (spinel : Ketjenblack EC : Teflon binder = 72 : 20 : 8 in wt ratio) was being polarized at 4.2 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>).

전해질이 산화에 가장 안정하였다. 유기용매의 산화로 인하여 발생되는 H<sup>+</sup>는 리튬염의 종류에 따라 다음 식(11)의 순서로 감소하였다.



전해질이 산화되는 동안 흐르는 전류를 적분하여 얻은 전하량으로부터 리튬염에 따라 전해질내의 산의 농도가 전해질이 산화되는 정도에 의존함을 확인할 수 있었다. 그 결과, 카본 전극에 전해질이 충분히 산화될 수 있는 전압(4.2 V)을 인가하였을 때 LiCF<sub>3</sub> SO<sub>3</sub>/PC/DME 전해질에서 축적된 전하량이 가장 커으며 LiPF<sub>6</sub>를 포함한 전해질에서 가장 작았다. 전해질의 산화 반응에 대한 리튬 염의 의존성으로부터 LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>나 LiClO<sub>4</sub>를 포함하고 있는 전해질은 식 (3), (4)의 반응을 통해 생성되는 산의 농도가 매우 큼을 짐작할 수 있었다. Perchlorate 라디칼이 매개하는 용매의 산화반응은 이미 잘 알려져 있다[32,33]. 그러나 CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 음이온이 위와 비슷한 역할을 할 수 있는지는 아직 발표된 바가 없다. 이 전해질 시스템에서의 활물질 용해 정도에 대해 조사하기 위해 복합양극에 일정전압(4.2 V vs. Li/Li<sup>+</sup>)을 인가한 후 시간에 따라 망간 용해량을 분석하여 Figure 17에 나타내었다. 이때 망간의 용해량은 식 (12)의 순서로 감소하였다.



앞에서 언급한 것처럼 스피넬 산화물의 용해는 전해액 내의 H<sup>+</sup> 농도에 비례하는데, H<sup>+</sup>는 두 가지 경로 - 전해질의 산화 반응과 불순물로 존재하는 수분에 의한 음이온의 분해 - 를 통해 생성될 수 있다. LiPF<sub>6</sub>를 염으로 사용하였을 때, 전해질의 산화반응은 심하지 않으면서도 스피넬 산화물의 용해가 비교적 큰 이유는 불순물로 존재하는 소량의 수분에 의해 LiPF<sub>6</sub>가 분해되어 산을 생성하기 때문이다.

### 3.3. 카본도전재가 스피넬 용해에 미치는 영향

#### 3.3.1. 도전재의 표면적이 전해질 산화에 미치는 영향

복합전극을 성형할 때 카본은 전류집전체와 활물질사이의 전기

Table 6. Surface Area of Carbons in This Work

Carbon	Type of black	Source	Surface area ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )
Ketjenblack ECP-600JD	Furnace	AKZO	1250
Ketjenblack EC	Furnace	AKZO	750
Vulcan XC-72	Furnace	Cabot	180
Acetylene Black	Thermal	Gulf Oil	64
Super S Black	Furnace	Ensagri	38

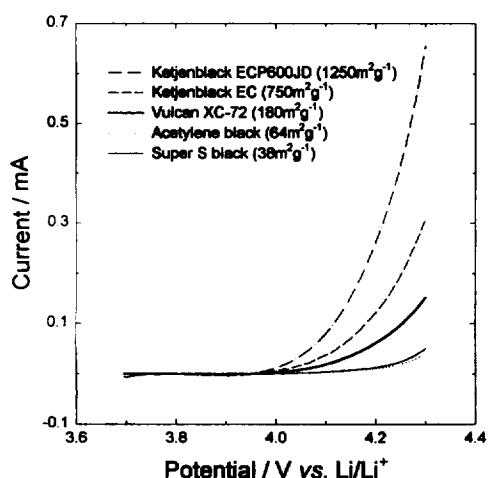


Figure 18. Linear sweep voltammograms recorded with carbon composite electrodes (carbons : Teflon binder = 86:14 in wt ratio, apparent area = 1  $\text{cm}^2$ ) in 1 M  $\text{LiClO}_4$  in PC/DME(1:1) electrolyte. Scan rate = 1  $\text{mVs}^{-1}$ . Background currents were subtracted from the raw data.

적 통로를 형성해 주기 위해 첨가한다. 그러므로 카본도전체의 표면적, 입자크기, 휘발성분, 전해질 함유율, 전기전도도 등과 같은 특성들이 전극의 분극에 중요한 변수로 작용하게 된다. 뿐만 아니라 앞절에서 언급한 것처럼 카본표면에서 산화된 전해질이 스피넬 산화물의 용해를 촉진시키기 때문에 카본의 물리적 성질이 스피넬 산화물의 용해에 많은 영향을 미치게 될 것으로 생각된다. 이번 절에서는 카본의 물리적 성질 중 표면적이 전해질의 산화반응과 용량변화에 미치는 영향에 대해 중점적으로 언급하고자 한다. 카본의 변화에 따른 전지성능변화의 비교를 보다 용이하게 하기 위해 본 절에서는 전해질 산화반응이 잘 일어나는 1 M  $\text{LiClO}_4$  in PC/DME를 전해질로 사용하였고, 스피넬 산화물의 용해가 쉽게 일어나는 600 °C에서 하소한 스파넬을 이용하였다. Table 6에서 보면 카본의 표면적은 1250에서 38  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 의 범위에 있고, acetylene black을 제외하고는 모두 furnace black이다. 이들 카본의 전해질 산화반응을 조사하기 위하여 카본만으로 성형한 전극을 이용하여 선형 흡음 전압-전류법(linear sweep voltammetry)를 수행하였다. 이 실험에 사용한 카본전극은 험유되어 있는 카본의 무게는 동일하지만

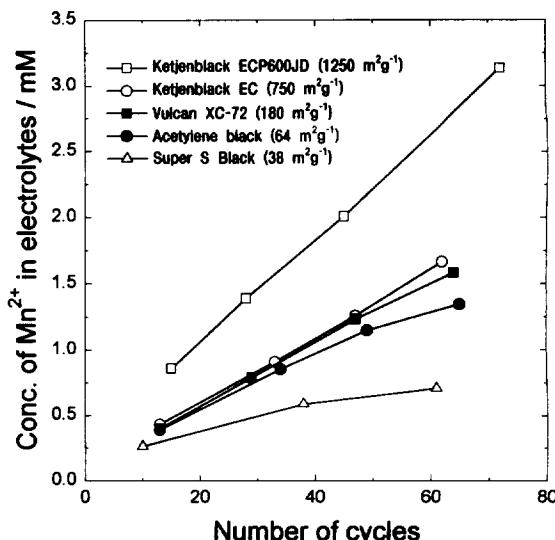


Figure 19. Dissolved  $\text{Mn}^{2+}$  contents in the intermittently sampled electrolytes with repeated cycling. The analysis was made utilizing differential pulse polarography. The composite cathodes consist of spinel powder (surface area = 21.2  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ), carbon additive and Teflon binder in a weight ratio of 72:20:8. The experimental conditions were the same as for Figure 1.

표면적은 서로 다른 것이다. Figure 18에 바탕전류(background current)를 뺀 선형 흡음 전압-전류 곡선(linear sweep voltammogram)을 나타내었다. 그림에서 보면 카본전극의 전압이 4.0 V 이상이 되면 전해질 산화 반응이 시작되며, 또한 카본전극의 표면적에 산화 전류의 크기가 대체적으로 비례하는 경향을 보이고 있다. 이는 앞에서 언급한 것처럼 전해질의 산화반응이 주로 카본표면에서 일어나기 때문이라고 생각된다. 그러나 표면적이 작은 super S black에서의 산화전류가 acetylene black에서 보다 크게 나타나고 있는데 이러한 현상은 카본의 합성방법이 다르기 때문인 것으로 생각된다 [36-38]. Super S black은 furnace black 형태이고 acetylene black은 thermal black 형태이므로 표면적의 차이에서 기인하는 요인 이외에 다른 영향 - 카본표면에 존재하는 산화관능기의 종류나 농도 등 - 이 있는 것으로 생각된다. 일반적으로 furnace black은 카본제조시 공기의 유입을 극도로 제한하기 때문에 표면 산화관능기의 농도가 acetylene black에 비해 작은 것으로 알려져 있다 [36,37]. 이런 제조 조건의 차이 때문에 표면적이 작음에도 불구하고 산화전류가 acetylene black에 비해 크게 나타나는 것으로 생각된다. 이런 카본 도전재로 복합전극을 성형하여 3.6 ~ 4.3 V 범위에서 충방전하였을 때 전해질에 용해되는 망간의 양을 측정하여 Figure 19에 나타냈다. Figure 18과 Figure 19를 비교해 보면 전해질 산화 반응이 용이하게 일어나는 카본을 도전재로 사용한 전극에서 충방전 도중에도 역시 스피넬 산화물의 용해가 심하게 일어나고 있음을 알 수 있다. 그러나 super S black을 도전재로 사용하였을 경우는 위의 경향과 일치되지 않았다. 즉 전해질의 산화전류는 super S black에서 acetylene black보다 조금 크게 나타났는데 충방전에 따른 스피넬 산화물의 용해는 전자가 더 적게 나타났다. 이 현상은 다음 절에서 전극의 분극이라는 관점으로 다시 설명하겠다.

### 3.3.2. 도전재의 표면적이 용량감소에 미치는 영향

Figure 20에 표면적이 다른 카본 도전재로 성형한 전극의 방전

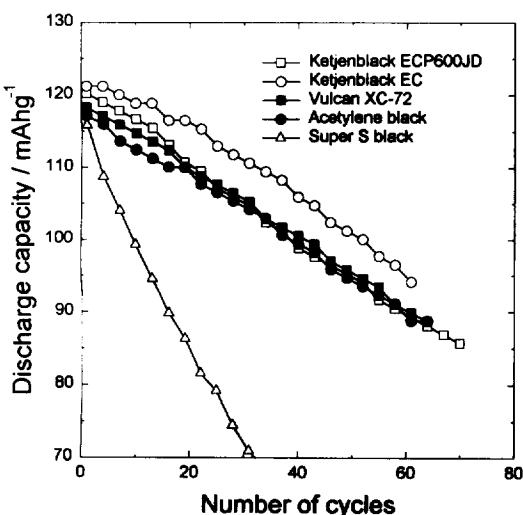


Figure 20. Discharge capacity profiles of  $\text{Li}/\text{Li}_{x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  cells. The experimental conditions were the same as for Figure 1.

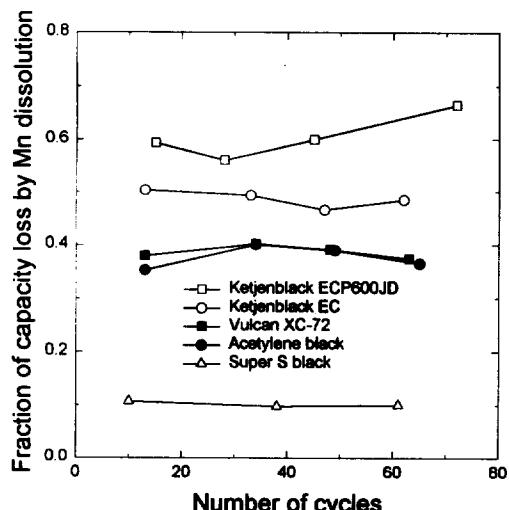


Figure 21. Fractional capacity losses by spinel dissolution (dissolved  $\text{Mn}^{2+}$  concentration/total capacity loss) as a function of cycle number. The capacity losses due to spinel dissolution were estimated from the results in Figure 19 and the total capacity losses from the data in Figure 20.

용량을 충방전 횟수에 대해 나타내었다. 그림에서 보면 ketjenblack EC를 도전재로 사용한 전극이 가장 좋은 가역성을 보였으며 super S black으로 성형한 전극이 가장 좋지 않은 가역성을 보였다. Figure 21에는 활물질의 손실이 전체용량감소에 미치는 비율을 나타내었다. 그림에서 보면 활물질의 손실로 인해 발생되는 용량감소는 전체용량감소의 10 ~ 60% 정도를 차지하였다. 또한 전체 용량감소 중에서 활물질의 손실이 차지하는 비율과 망간 용해량은 서로 잘 부합되고 있으며, 더구나 이 값들은 도전재의 표면적이 증가할수록 커지는 경향을 보였다. 예를 들어 본 실험에서 사용한 카본 중 표면적이 가장 큰 ketjenblack ECP-600JD의 경우에는 위의 두 양이 모두 최대값을 보이고 있으며 표면적이 가장 작은 super S black의 경우에는 최소값을 보이고 있다. 위에서 언급한 것처럼 Figure 20에 있는 양극의 용량감소를 단지 활물질의 손실만으로는

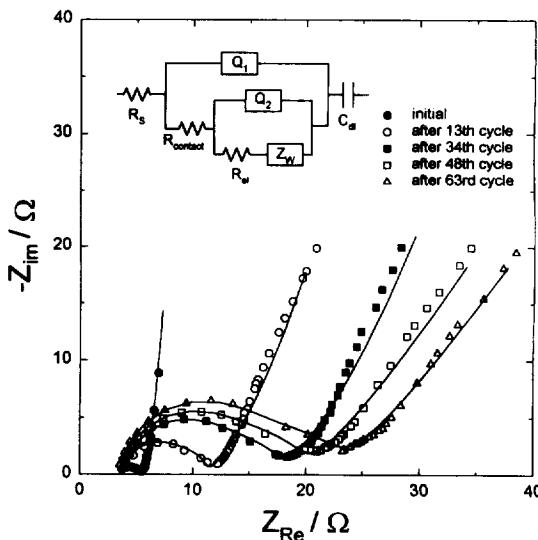


Figure 22. Ac impedance spectra obtained with Vulcan XC-72 composite cathode. The cathode composition and cycling conditions were the same as for Figure 1. The measurements were made under an open-circuit condition after the cells were discharged down to 3.6 V. Solid line indicates the best-fitting with the equivalent circuit depicted in the inset.

설명할 수 없다. 가장 대표적인 예가 super S black을 포함하고 있는 양극의 용량감소 결과이다. 이 전극은 가장 나쁜 가역성을 보여주고 있는데(Figure 20) Figure 19에서 보는 것처럼 스파넬 산화물의 용해는 가장 적게 일어나고 있다. 더군다나 활물질의 용해가 양극의 용량감소에 미치는 비율이 10 % 정도 밖에 되지 않았다. 이것은 충방전이 반복됨에 따라 전극의 분극이 증가되기 때문인 것으로 생각되며, 이러한 분극의 증가는 표면적이 작은 도전재를 사용할 경우에는 활물질의 손실보다 더 중요한 요인이 되는 것으로 생각된다.

복합전극에 포함되는 도전재의 표면적이 전극저항의 증가에 미치는 영향을 조사하기 위하여 교류 임피던스 실험을 수행하였다. 교류 임피던스 실험은 앞절에서 언급한 것과 동일한 방법으로 수행하였으며, 그중 Vulcan XC-72를 도전재로 사용한 전극의 임피던스 결과를 Figure 22에 나타냈다. 이 임피던스 결과를 분석하기 위해 사용한 등가회로를 Figure 22의 inset에 나타내었고, 이 등가회로로 분석한 임피던스 변수들의 값을 Table 7에 나타냈다. Table 7에 나타낸 임피던스 변수들에서  $Q_1$ 의  $n$  값이 0.9 이상의 값을 보이는 것으로부터  $R_{\text{contact}}$  와  $Q_1$  쌍을 스파넬 입자와 카본입자사이에서 발생되는 접촉저항으로 해석하였다. 일반적으로 접촉저항과 같이 전기화학반응과 직접 연관이 없는 반응의 CPE는 순수한 캐패시터로 생각할 수 있고 이때의  $n$ 은 1에 근접한 값을 보이게 된다[39].  $R_{\text{el}}$  와  $Q_2$ 쌍은 리튬 이온의 충간삽입 · 추출반응과 관계 있는 저항으로 해석하였는데 이는  $Q_2$ 의  $n$ 이 1과는 차이가 많은 0.6 이하의 값을 보였기 때문이다. 일반적으로 고체 전극에서 전하전달 반응과 관련이 있는 캐패시턴스는 이상적인 것으로부터 많이 벗어나게 되는데, 이것은 고체 표면에 생성된 kink나 jag와 같은 결함, 국부적인 전하의 불균일성(inhomogeneity), 또는 조성이나 화학양론(stoichiometry)의 차이 등에 기인한다[39]. 본 실험에서 전하전달 반응의  $n$  값이 0.6 이하의 값을 보인 것은 스파넬 산화물의 용해에 의해 스파넬 입자 표면에 불균일한 반응 점들이 많이 생성되었기 때문인 것으로 생각된다.

Table 7. Impedance Parameters Obtained with the Vulcan XC-72 Loaded Composite Cathode

Number of cycles	$R_s$ ( $\Omega$ )	$C_d$ (Farad)	$Q_1^*(\Omega^{-1})$		$R_{\text{contact}}$ ( $\Omega$ )	$Q_2^*(\Omega^{-1})$		$R_e$ ( $\Omega$ )	$Z_W$ ( $\Omega^{-1}$ )
			$Y_0$	$n$		$Y_0$	$n$		
initial	3.74	0.10	$1.77 \times 10^{-3}$	1.00	1.34	$4.90 \times 10^{-3}$	1.00	0.40	0.43
13	3.95	0.22	$9.41 \times 10^{-5}$	1.00	5.65	$1.40 \times 10^{-4}$	1.00	1.58	0.11
34	3.90	0.22	$1.63 \times 10^{-5}$	0.94	10.3	$7.87 \times 10^{-4}$	0.81	3.61	0.08
48	3.61	0.52	$1.79 \times 10^{-3}$	0.93	11.9	$6.85 \times 10^{-4}$	0.61	4.38	0.07
63	3.49	0.64	$1.69 \times 10^{-3}$	0.93	13.7	$1.43 \times 10^{-3}$	0.69	6.03	0.07

\*  $Q$  is the circuit description code representing the constant-phase element (CPE). Representation of CPE in admittance is  $Y(\omega) = Y_0 \cdot (j\omega)^n$ .

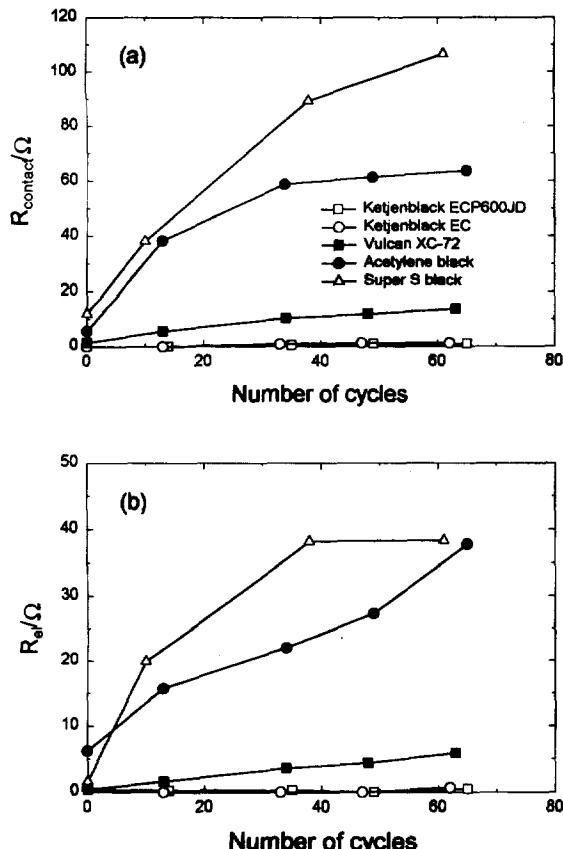


Figure 23. Evolution of  $R_{\text{contact}}$  and  $R_e$  with repeated cycling. The results were obtained after deconvoluting the observed impedance spectra, one of which was presented in Figure 22.

Vulcan XC-72 이외에 다른 도전재를 이용하여 성형한 전극의 임피던스 스펙트럼(impedance spectrum)도 위와 비슷한 경향을 보였다. Figure 23에 이러한 전극의 접촉저항과 전극반응저항을 충방전 횟수에 대해 나타내었다. 그림에서 보면 ketjenblack EC와 ketjenblack ECP600JD를 도전재로 사용하였을 때 초기  $R_{\text{contact}}$ 의

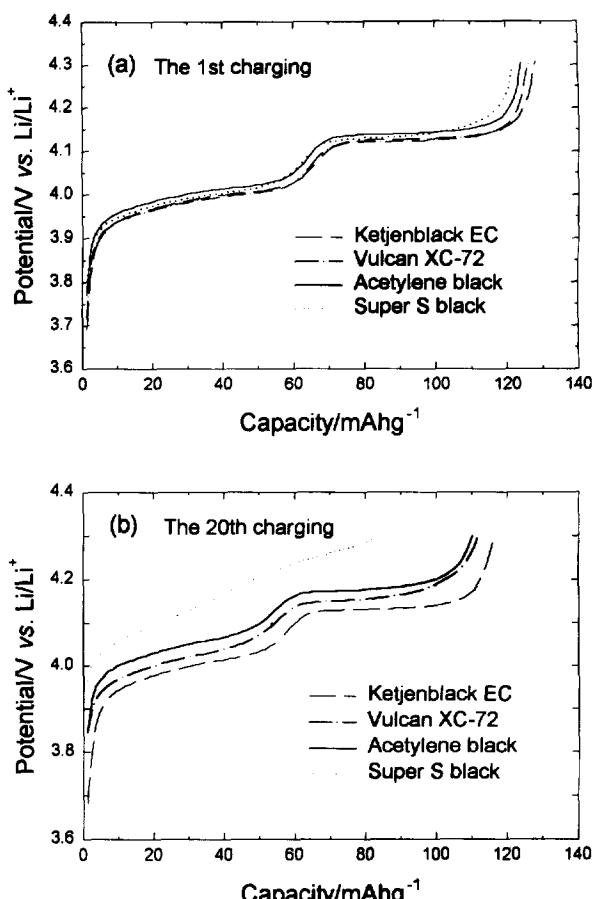


Figure 24. Charging profiles of  $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  cells. (a) the 1st charging and (b) the 20th charging. The cathode composition and charging conditions were the same as for Figure 1.

값은 거의 무시할 수 있을 정도로 작게 나타났다. 그러나 vulcan XC-72 일때는 1.4  $\Omega$ , acetylene black일 때는 5.6  $\Omega$ , super S black 일 때는 12.0  $\Omega$ 의 값을 보였다. 이는 도전재의 표면적이 클수록 스피넬 입자와 카본 입자사이의 접촉면적이 충분히 확보됨을 의미한다. 그러나 충방전을 계속함에 따라 접촉저항은 서로 다른 경향으로 증가하였다. 표면적이 큰 카본(ketjenblack EC와 ketjenblack ECP-600JD)을 도전재로 사용한 전극은 접촉저항이 거의 증가하지 않았으나, 표면적이 작은 카본을 도전재로 사용한 전극은 접촉저항의 증가폭이 커졌다. 즉 접촉저항의 증가와 카본의 표면적은 서로 반비례하는 경향을 보였다. 표면적이 큰 카본을 도전재로 사용한 전극은 스피넬 입자와 도전재 사이의 접촉면적이 충분히 확보되어 있기 때문에 스피넬이 용해되어도 접촉저항이 거의 증가되지 않았다. 반면에 표면적이 작은 카본을 도전재로 사용한 전극은 스피넬과 도전재 입자사이의 접촉면적이 충분하지 못하기 때문에 스피넬 산화물의 용해가 접촉저항의 증가에 커다란 영향을 미쳤다. 마찬가지로 Figure 23(b)에 보여진 것처럼 전극반응 저항도 접촉저항의 증가와 유사한 경향을 보였다. 충방전이 반복됨에 따라 전극반응의 저항이 증가하는 이유는 스피넬 산화물의 용해가 역시  $\text{Li}^{+}$  이온의 충간삽입 · 충간추출 반응이 일어나는 삼상계면(스피넬 입자와 카본 입자 그리고 전해질이 접촉하고 있는 계면)의 면적을 감소시키기 때문이다.

Figure 24에는  $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  전극의 첫 번째와 20번째 충전곡선

을 나타내었다. 사용한 카본 도전재는 그림에 나타냈다. 그럼에서 보면 첫 번째 충전곡선은 서로 비슷한 것처럼 보인다. 그러나 좀 더 자세히 들여다 보면 첫 번째 충전용량은 초기의  $R_{el}$ 과  $R_{contact}$ 의 값에 반비례하고 있음을 알 수 있다. 즉 초기 전극저항의 값이 가장 큰 super S black을 도전재로 사용한 전극의 용량이 가장 작고 초기의 전극저항이 무시할 수 있을 정도로 작은 ketjenblack EC를 도전재로 사용한 전극의 충전용량이 가장 크다. 20번째 충전곡선을 보아도 충전용량은 첫 번째와 같은 경향을 보여주고 있다. 즉 전극저항의 값이 작을수록 충전용량이 크다. 그런데 특이할 만한 점은 다른 도전재를 포함하고 있는 전극과 달리, super S black을 도전재로 포함하고 있는 전극은 충전 도중 반응이 종결되었다는 것이다. 즉, 양극의 전압이 충전 도중 4.3 V에 도달했기 때문에 다른 전극보다 빨리 80 mAhg<sup>-1</sup>에서 충전반응이 종료되었다. 이러한 불완전한 충전은 분명히 전극저항의 증가로 인하여 충전 반응에 대한 분극이 증가되었기 때문이다.

이제 앞에서 뒤로 미루었던 super S black을 포함하고 있는 전극의 스피넬 산화물의 용해현상에 대해서 언급하겠다. Super S black이 acetylene black 보다 전해질의 산화반응이 용이하게 일어나지만(Figure 18) 스피넬 산화물의 용해량이 적은 이유는 다음과 같다. 스피넬 산화물의 용해는 복합양극에 인가되는 전압의 크기와 전압이 인가되는 시간에 영향을 받는다(Figure 4). 즉 양극에 높은 전압이 인가될수록 또한 전압인가 시간이 길어질수록 스피넬 산화물의 용해는 잘 일어난다. Figure 24의 충전곡선에서 보는 것처럼, super S black을 도전재로 사용한 전극은 전극의 분극 증가로 인해 충전시간이 짧아졌기 때문에 스피넬이 용해될 수 있는 전압인가 시간도 가장 짧았다. 만약 위의 두 조건 - 양극에 인가되는 전압과 전압 인가 시간 - 을 일치시킨다면 스피넬 산화물의 용해량은 전해질의 산화전류의 크기와 비례하게 된다.

지금까지의 결과로부터, 스피넬 산화물의 용해로 유발되는 활물질의 손실과 분극의 증가로 인한 용량감소를 최소화할 수 있는 방안은 ketjenblack EC 20%(w/o)를 도전재로, EC/DEC 1 M LiBF<sub>4</sub>를 전해질로 사용하는 것임을 알았다. 다음절에서는 이러한 도전재와 전해질을 사용하여 스피넬 산화물의 용해를 최소화하였을 때 나타나는 스피넬 산화물의 충방전 거동에 대해 언급하고자 한다.

### 3.4. 치환된 스피넬에서의 용량감소

$Li_xMn_2O_4$ 를 4 V 영역에서 사용하게 되면 충방전 전 범위에 걸쳐 망간의 평균산화수가 3.5 이상이 되기 때문에 Jahn-Teller distortion에 의한 상전이가 일어날 확률이 평균 망간산화수가 3.5 ~ 3.0 사이에서 변화되는 3 V 영역에서 보다 작다. 따라서 입방형 구조를 유지하는 4 V 전지가 3 V 전지보다 좋은 가역성을 보여준다[40-43]. 그럼에도 불구하고 많은 4 V 전지에서도 충방전이 반복됨에 따라 지속적인 용량감소가 관찰되고 있다[44-54]. 이러한 용량감소의 원인들로 여러 가지가 보고되어 있는데 그중 Yoshio 등[44-46]은 충방전에 따른 스피넬 구조의 파괴를 용량감소의 원인으로 보고하고 있다. 화학량적 스피넬( $Li_xMn_2O_4$ )의 충전 반응은 두 단계의 전기화학 반응을 거쳐 진행된다. 즉, 리튬의 함량이  $1 < x < 0.4$ 인 범위에서는 1-phase 반응이 일어나고  $0.4 < x < 0.1$ 인 범위에서는 2-phase 반응이 일어난다. 이중 2-phase 반응이 일어나는 단계는 두개의 상이 혼재하고 있기 때문에 구조적으로 불안정하여 용량감소가 대부분이 반응이 진행되는 단계에서 발생된다. 이들은 화학량적 스피넬에 리튬을 과량(10 mol%)으로 첨가하여 리튬과량 스피넬을 제조하면 리튬이 추출되는 전 범위에 걸쳐 상전이가 관찰되지 않으며, 따라서 1-phase 반응만 일어나기 때문에 좋은 가역성을 보여준다고 발표하고 있다.

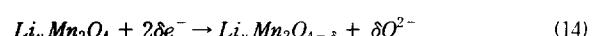
Table 8. Chemical Formulas and Theoretical Capacities of Undoped and Doped Spinel

Dopant	Chemical formula	Li (wt %)	Mn (wt %)	Average oxidation state of Mn	Theoretical capacity <sup>a</sup> (mAhg <sup>-1</sup> )
Li	$Li_{1.02}Mn_{1.98}O_4$	3.99	60.6	3.56	128
B	$Li_{1.00}B_{0.04}Mn_{1.96}O_4$	3.82	59.3	3.51	143
Al	$Li_{0.95}Al_{0.05}Mn_{1.95}O_4$	3.68	60.0	3.52	142
Co	$Li_{0.98}Co_{0.02}Mn_{1.94}O_4$	3.73	58.6	3.54	141
Ni	$Li_{0.99}Ni_{0.05}Mn_{1.94}O_4$	3.75	58.3	3.56	133
None	$Li_{0.98}Mn_{2.00}O_4$	3.75	60.8	3.51	148

<sup>a</sup> Based on a one-electron charge/discharge reaction.

Tarascon 등[47-49]은 스피넬 구조에서 리튬과 망간의 자리바꿈 현상(cation mixing)에 의해 가역성과 용량이 크게 영향을 받는다고 보고하고 있다. 사면체 자리에 존재하는 망간은 산소이온과의 결합력이 크기 때문에 보통의 충전조건에서는  $Mn^{4+}$ 로 산화되지 않고 더 높은 전압이 필요하다. 따라서 사면체 자리에 존재하는 망간은 4.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)에서 산화되며 양이온 자리바꿈현상의 증거로서 이 전압에서의 peak를 제시하였다.

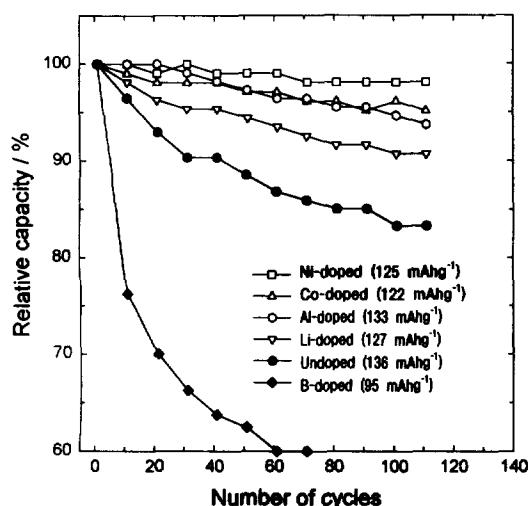
전해질과의 반응에 의한 스피넬의 조성변화를 가역성이 저하되는 원인으로 보고하는 연구자도 있다. Dahn 등[50,51]은 충전된 상태(> 4.2 V vs. Li/Li<sup>+</sup>)에서 식(10) ~ 식(11)과 같이 전해질(특히 용매분자)이 산화되고 산화된 전해질이 스피넬입자와 반응하여 산소결함(oxygen defects)을 유도한다고 보고하고 있다. 그들은 이렇게 생성된 산소결함에 의해 방전시 3.3 V 근처에서 비가역적인 용량을 보이며, 전지의 수명을 단축시킨다고 보고하고 있다.



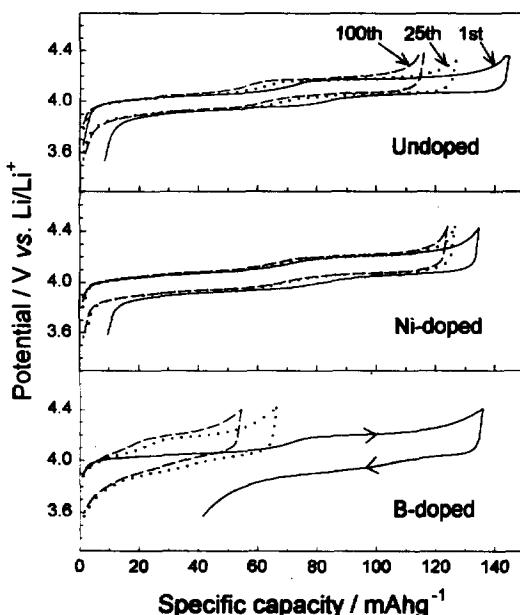
일반적으로,  $Li_xMn_2O_4$ 의 용량감소를 억제하기 위한 방법으로 망간 이온의 일부를 다른 금속이온으로 치환하는 방법들이 보고되어 있다[26,55-58]. 치환의 기본적인 목적은 Jahn-Teller distortion과 격자의 붕괴를 억제하는 것이다. 치환량이 적은,  $LiM_yMn_{2-y}O_4$  ( $y < 0.2$ ) 스피넬은 용량감소를 많은 부분 억제하는 효과를 보이며, 치환량이 많은 경우는 3 V 또는 5 V에서 용량을 보이는 새로운 양극재료로서의 특성을 보인다[55,59-61]. 본 절에서는 스피넬의 용량감소를 억제하기 위하여 망간 이온의 일부가 다른 금속 이온으로 치환된  $LiM_yMn_{2-y}O_4$  ( $M=Li, B, Al, Co, Ni$ )의 조성을 가지는 치환된 스피넬(doped spinel)을 합성하여 기존의 치환되지 않은 스피넬(undoped spinel, stoichiometric spinel)에서 나타나는 충방전에 따른 용량 감소를 억제할 수 있는 계를 구상하였다. 적은 양의 금속이온을 치환함으로써, 스피넬의 용량감소를 억제하고, 그 이유에 대해 기존의 문헌에 보고된 것과 비교하여 치환재(dopant)의 역할과 가역성 향상에 대한 원인을 연구하였다.

#### 3.4.1. 치환된 스피넬의 화학조성과 사이클 특성

합성된 스피넬 산화물의 화학조성과 평균 망간산화수를 Table 8



**Figure 25.** Change of the discharge capacity (discharge capacity/initial capacity) observed with the Li/1M LiBF<sub>4</sub> in EC/DEC/spinel cells according to the cycle number. The cells were cathode-limited. The galvanostatic cycling was carried out at a current density of 1 mAcm<sup>-2</sup> (0.4 C) between 4.35 and 3.6 V. The cathodes were composed of the spinel oxide, ketjenblack ECP-600JD, and PTFE binder (73:20:7 in wt ratio). The initial discharge capacity of each spinel cathode is indicated in the inset.



**Figure 26.** Galvanostatic charge/discharge potential profiles traced with the Li/1M LiBF<sub>4</sub> in EC/DEC/spinel cells. In each profile, the upper curves correspond to the charging and the bottom to the discharging. Only those traced at the 1st, 25th and 100th cycles are provided.

에 나타나었다. 각 화합물의 조성은 원했던 조성과 비슷하게 나타났으며, 약간의 리튬 결합이 확인되었는데, 이것은 고온 소성과정에서의 리튬의 휘발 때문인 것으로 생각되었다. 화학조성결과로부터, 치환된 스파넬의 이론 용량은 128에서 148 mAhg<sup>-1</sup>인 것으로

**Table 9.** Electrical Conductivities and Activation Energies for Conduction

Dopant	Electrical conductivity <sup>a</sup> (mScm <sup>-1</sup> )	Activation energy <sup>b</sup> (eV)
Ni	0.55	0.34
Li	0.50	0.34
Co	0.25	0.34
B	0.09	0.36
None	0.29	0.35

<sup>a</sup> Measured at 30 °C.

<sup>b</sup> Determined at 303–363 K.

계산되었다. Figure 25에 방전용량의 상대적인 변화(방전용량/초기 방전용량)를 나타내었고 초기 방전 용량은 그림 내에 표기하였다. 그림에서 보면, B이 치환된 스파넬(B-doped spinel)은 용량감소가 심하게 나타나지만, 다른 금속이온이 치환된 스파넬은 용량감소가 치환되지 않은 것보다 적게 나타났다. 예를 들어, 100회 충방전후, 치환되지 않은 스파넬(unundoped spinel)의 용량감소는 약 16%이며, B 치환된 스파넬은 44% 그리고 Ni 치환된 스파넬(Ni-doped spinel)은 약 2%였다. 3가지 스파넬 망간 산화물의 충방전 곡선을 Figure 26에 나타내었다. 그림에서 보면, 치환되지 않은 스파넬과 Ni 치환된 스파넬에 비해 B 치환된 스파넬에서 충방전의 분극이 가장 심하게 나타났다. 일반적으로 극판의 분극현상은 여러 가지 원인에서 생긴다. 예를 들어, 전극반응 저항, 접촉 저항, 전극내의 확산 저항이 있다. 본 실험에서 사용한 도전재는 Ketjenblack ECP-600JD이므로 앞 절에서 설명한 도전재의 표면적이 작으므로 생기는 분극은 크게 문제가 되지 않으며, 따라서 활물질 자체의 차이에서 기인하는 것이라고 생각되었다. 이를 확인하기 위하여, 스파넬 활물질의 전기 전도도를 측정하였다. 전도도를 측정한 방법은 다음과 같다. 스파넬 분말의 pellet (직경 = 10 mm : 두께 = 약 1 mm)을 20 MPa의 압력으로 압착하여, 800 °C에서 12 h 열처리하여 준비하였다. 이렇게 제조한 시료의 밀도를 Archimedes 법으로 측정한 결과, 이론치의 약 60%정도인 2.6 gcm<sup>-3</sup>인 것으로 확인되었다. 전도도 측정은 직류 4단자법의 일종인 van der Pauw 법으로 측정하였다[62]. 이를 위해, EG&G PARC Model 362를 전류원으로 사용하였고, 감용전압은 디지털 멀티미터 (Keithley 2001)를 이용하여 30에서 90 °C의 온도범위에서 측정하였다. Table 9에 30 °C에서의 스파넬의 전기 전도도를 나타내었다. Ni 치환된 스파넬의 전도도는 치환되지 않은 스파넬에 비해 큰 값을 나타냈지만, B 치환된 스파넬은 낮은 전도도를 보였다. 명백히, 충방전 특성(Figure 25)과 활물질의 전기 전도도 사이에는 상관관계가 있다. 이러한 상관 관계(활물질의 전기 전도도와 양극의 충방전 특성)에 대해서는 문헌에 보고되어 있는데, 예로, Mg 치환된 코발트 산화물(LiMg<sub>0.05</sub>Co<sub>0.95</sub>O<sub>2</sub>)이 치환되지 않은 것(LiCoO<sub>2</sub>)에 비해 약 1000배 이상의 전기 전도도의 향상을 보였고, 이것이 가역성 향상에도 영향을 주었다[63]. 그러나, 본 연구에서 측정된 스파넬의 전기 전도도는 금속이온의 치환시 2배 정도 향상되거나 작은 값을 보이는데, 온도의 변화에 따라서도 이런 경향은 유지되었다. 따라서, 전기 전도도와 분극의 차이가 양극의 가역성에 큰 영향을 주는 주요한 원인이라고 결론지을 수 없었다. 또한 30에서 90 °C의 온도 범위에서

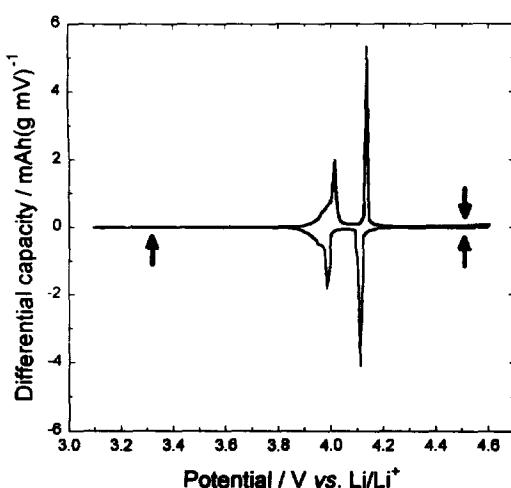


Figure 27. EVS differential capacity plot traced with the undoped spinel. Note the absence of the peaks at 3.3 V and 4.5 V. The other spinels gave the similar results.

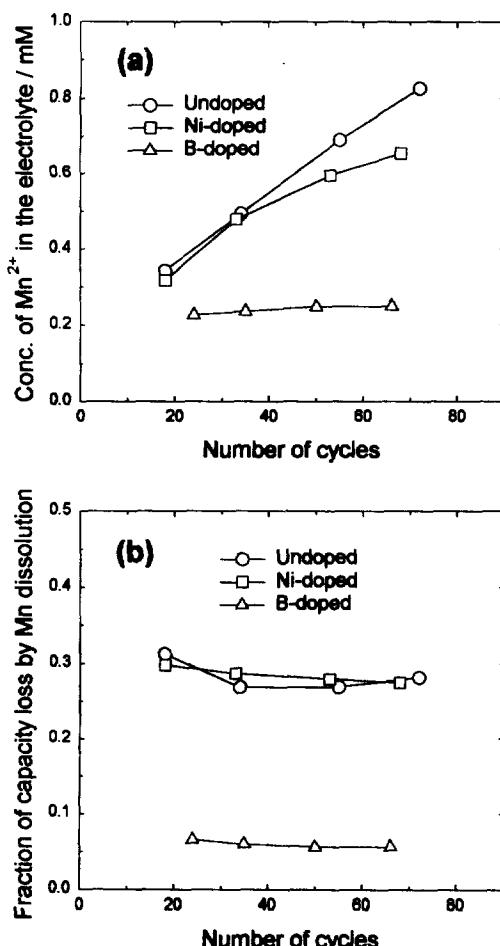


Figure 28. (a) Concentration of Mn<sup>2+</sup> ions dissolved from the spinel cathodes during the charge/discharge cycling, and (b) fractional capacity loss arising from the spinel dissolution. The cathode composition and cycling conditions were the same as for Figure 25.

Table 10. The Lattice Constants ( $a_0$ ) at the Fully Lithiated State and Their Changing Rates( $\Delta a_0/\Delta x$ ) as a Function of Depth of Charge

Dopant	Lattice constant ( $x=1$ ) (Å)	$\Delta a_0/\Delta x$	Capacity loss <sup>a</sup> (%)
Ni	8.238	0.131	2
Co	8.235	0.137	5
Al	8.238	0.138	5
Li	8.229	0.142	9
B	8.256	0.193	44
None	8.244	0.170	16

<sup>a</sup> Calculated after 100 cycles.

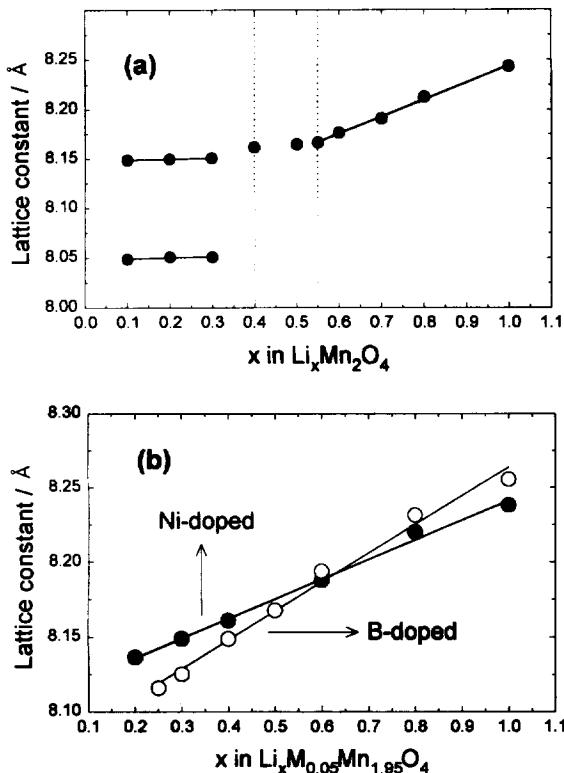
측정한 활성화 에너지(Table 9)도 크게 차이가 없는 것으로 보아, 적은 양의 금속 이온 치환은 스피넬 양극물질의 전도 과정에 큰 영향을 주지 않는 것으로 생각되었다.

### 3.4.2. 스피넬 양극의 용량감소 원인

스피넬 양극의 용량 감소 원인에 대해서 고찰하기 위해, 기존의 문헌에서 제기된 용량 감소 원인에 대해서 먼저 확인해 보았다. Figure 27은 치환되지 않은 스피넬에 대한 EVS(electrochemical voltage spectroscopy) 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보이는 것처럼, 치환되지 않은 스피넬 양극에서는 3.3 V peak 와 4.5 V 산화/환원 peak가 모두 없음을 확인하였다. 이것은 다른 치환된 스피넬에서도 발견되지 않았다. 따라서, 본 연구에서 사용한 스피넬 양극의 용량감소는 양이온 혼합(cation mixing)과 산소 결함(oxygen deficiency)과 무관한 것임을 확인하였다. 치환되지 않은 스피넬과 B, Ni 치환된 스피넬에서의 망간용해에 의한 용량 감소를 조사하기 위해 1M LiBF<sub>4</sub> EC/DEC 전해질을 이용하여 충방전 실험을 수행하였다. Figure 28(a)는 충방전에 따른 Mn<sup>2+</sup> 이온의 농도의 변화를 표시한 것이다. 치환되지 않은 스피넬과 Ni 치환된 스피넬보다 B 치환된 스피넬에서 Mn<sup>2+</sup> 이온 농도는 가장 적게 나타난다. 망간 용해가 충전말기에 주로 일어나므로 상대적으로 충전시간이 짧은 B 치환된 스피넬에서는 그만큼 망간이 용해될 수 있는 시간이 적기 때문인 것으로 생각되었다. 각각의 스피넬의 전체 용량 감소 중 망간용해가 차지하는 비율을 Figure 28(b)에 나타내었다. 그림에서 보면 치환되지 않은 스피넬과 Ni 치환된 스피넬은 망간용해가 전체 용량 감소 중 약 30%를 차지하지만, B 치환된 스피넬은 전체 용량 감소 중 10% 이내만이 망간용해에 의한 용량 감소인 것으로 나타났다. 즉, 가장 용량 감소가 심하게 일어나는 B 치환된 스피넬에서 망간용해에 의한 영향은 가장 적게 나타나며 전체 용량 감소가 16% 정도 차이나는 치환되지 않은 스피넬과 Ni 치환된 스피넬에서도 망간용해에 의한 영향은 거의 비슷하다. 그러므로 스피넬에서의 용량 감소는 기존에 제시된 용량 감소로는 설명이 되지 않는 보다 주요한 원인이 있음을 유추할 수 있었다.

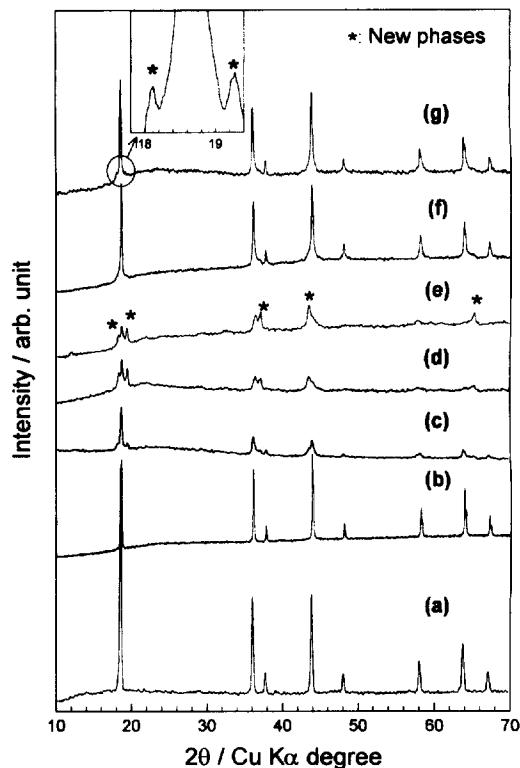
### 3.4.3. 스피넬의 충전깊이(depth-of-charge)에 따른 구조변화

스피넬 분말의 X선 회절 분석(x-ray diffraction) 결과, 합성된 스피넬 상의 불순물은 없는 것으로 확인되었다. Figure 30(a)에 그 결과를 나타냈다. Table 10에 X선 회절 분석 결과로부터 계산된 스피넬의 격자상수( $a_0$  at the fully lithiated state)를 나타냈다. B 치



**Figure 29.** (a) Change of lattice constants ( $a_0$ ) with  $x$  during the first charging. Si powder was used as the internal standard, but its peaks were removed for clarity, and (b) change of lattice constants ( $a_0$ ) observed with the Ni- and B-doped spinels as a function of  $x$  during the first charging. Note the lattice contraction with  $\text{Li}^+$  removal in (a). Also note the difference in the slopes ( $\Delta a_0/\Delta x$ ) between two spinels. The lattice constant at the fully discharge state ( $x = 1.0$ ) for the other spinels and their changing rate are listed in Table 10.

환된 스피넬은 격자상수가 치환되지 않은 것에 비해 커지고, 나머지 치환된 스피넬은 작아졌다. 흥미로운 것은 격자상수가 작은 것들의 용량 감소가 적다는 것이다. 이 결과에 대해서는 뒤에서 다시 언급할 것이다. 일반적으로, 스피넬 구조에/에서 리튬 이온이 삽입/탈리되는 과정에서 스피넬 격자의 부피 변화가 생기며, 때때로 구조적으로 붕괴되거나 다른 안정한 구조로 상전이 되는 것이 알려져 있다. 본 연구에서는, 충전 과정에서 생기는 스피넬 구조의 변화를 확인하기 위해서, 리튬 이온의 추출량을 달리해 준비한 스피넬 양극에 대해 X선 회절 분석을 하였다. 치환되지 않은 스피넬에서는 스피넬구조에서 리튬이온이 추출됨에 따라 피크들이 점차 높은 회절각으로 이동하다,  $x < 0.3$  ( $x$  in  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ )에서 두 개의 피크로 분리되었다. Figure 29(a)에 리튬 추출량에 따른 격자상수의 변화를 나타내었다. 그림에서 보면,  $0.55 < x < 1.0$ 의 범위에서는 격자상수가 8.244에서 8.167 Å으로 선형적으로 감소했으며,  $0.4 < x < 0.55$ 의 범위에서는 거의 일정한 값을 유지하다  $x < 0.3$ 에서는 두 개의 스피넬 사이 공존하는 것으로 확인되는데, 이것은 Yoshio 등[44]이 연구한 것과 비슷한 결과다. 같은 방법으로 충전 깊이에 따라 준비한 치환된 스피넬에 대해 XRD 측정을 수행하였다. 그 결과, 모든 치환된 스피넬에서 리튬 추출에 따라서, 격자상수가 선형적으로 감소하는 현상은 치환되지 않은 스피넬과 동일했지만, 리튬이 추출되는 전 영역( $0.2 < x < 1.0$ )에서 상의 분리



**Figure 30.** X-ray powder diffraction patterns of the spinel cathodes with cell cycling: (a) the B-doped spinel at the fresh state, (b) the Ni-doped one after 200 cycles, (c) the B-doped one after 1 cycles, (d) the B-doped one after 100 cycles, (e) the B-doped one after 200 cycles, (f); the undoped one after 200 cycles, and (g) the undoped one after 300 cycles.

는 일어나지 않았다. Figure 29(b)에 Ni 치환된 스피넬과 B 치환된 스피넬의 격자상수의 변화를 나타내었다. 두 스피넬의 격자상수의 변화( $\Delta a_0/\Delta x$ )가 명확히 나타나 있다. 다른 금속 이온 치환 후, 치환된 스피넬에서는  $x < 0.3$ 에서의 상전이 현상이 완전히 사라졌다. 이러한 의미에서 보면, Yoshio 등 [44-46]이 제안한 것처럼,  $x < 0.3$ 에서의 상전이에 의해 격자에 가해지는 용력으로 인한 스피넬 구조의 붕괴가, 치환된 스피넬에서는 발생하지 않으므로 이들의 가역성이 향상되는 현상은 설명이 가능하다. 그러나, B 치환된 스피넬에서는 상전이가 생기지 않으므로, 이같은 현상을 설명할 수 있는 다른 용량감소의 원인이 있을 것으로 생각되었다. Table 10에 리튬 이온의 추출에 따른 격자상수의 변화를 100회 충방전후의 용량 감소와 함께 나타내었다. 앞에서 언급한 것처럼, 격자상수가 작아진 치환된 스피넬(Ni, Co, Al, Li 치환된 스피넬)은 격자의 부피변화( $\Delta a_0/\Delta x = 0.13\text{--}0.14$ )도 치환되지 않은 스피넬( $\Delta a_0/\Delta x = 0.17$ )에 비해 작았다. 그러나, B 치환된 스피넬은 초기 격자의 크기도 크며, 부피변화( $\Delta a_0/\Delta x = 0.193$ )도 가장 심한 것으로 나타났다. 이러한 결과를 볼 때, 스피넬의 격자크기(at the fully lithiated state), 리튬추출에 따른 격자의 부피변화, 용량감소는 명백히 상관관계가 있었다. 다시 말하면, 격자크기가 작은 스피넬이 부피변화에 대해서 보다 더 잘 견디며, 결국 가역성 향상에 좋은 영향을 미치는 것이다.

### 3.4.4. 충방전에 따른 스피넬의 구조적 변화

이러한 스피넬의 부피변화가 스피넬 격자구조에 어떤 영향을 주

는지 확인하기 위해서, 충방전 후의 스피넬 양극에 대해서 X선 회절 분석을 하였다. Figure 30(a)에 초기상태의 B 치환된 스피넬의 X선 회절 분석 결과를 나타내었다. 다른 스피넬도 이와 비슷한 형태를 보이므로, 그림에 넣지는 않았다. Figure 30(b)는 Ni 치환된 스피넬의 200회 사이클 후 X선 회절 분석 결과이다. 그림에서 보이는 것처럼, 새로운 상이나, 피크폭이 넓어지는 현상이 발생하지 않으며, 구조적으로 본래의 형태를 잘 유지하였다. 그러나, Figure 30(c), (d)의 B 치환된 스피넬의 100회, 200 사이클 후의 X선 회절 분석 결과를 보면, 피크의 강도도 많이 약해졌으며, 본래의 스피넬 상이 붕괴되면서, 새로운 상(\*로 표기)이 계속 생겨나는 현상이 확인되었다. Figure 30(f), (g)는 치환되지 않은 스피넬의 200, 300 사이클 후의 X선 회절 분석 결과이다. 이 경우는, 초기 상태보다 피크의 폭이 많이 넓어져 있으며,  $2\theta = 18^\circ$  와  $36^\circ$ 에서 새로운 상이 생겨나는 것이 확인된다. 새로운 상의 위치(Figure 32의 inset)는 B 치환된 스피넬의 그것과 같은 위치이며, 이 같은 결과로부터, 2 개의 스피넬(B 치환된 스피넬, 치환되지 않은 스피넬)에서 나타나는 새로운 상은 동일한 것이라고 생각되었다. Liu 등은 치환되지 않은 스피넬과 Co 치환된 스피넬에 대한 연구에서 충방전에 진행됨에 따라 정방정(tetragonal)  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 상이 생긴다고 보고하였다[64]. 본 실험에서는, 새로운 상에 대해 명확히 해석하지는 못했지만, Jahn-Teller distortion 현상에 의한 정방정 상과는 다른 것으로 확인되었다[23].

## 결 론

본 연구의 목적은 리튬 이차전지의 양극재료인 4 V 스피넬 리튬 망간 산화물의 용량감소의 원인을 밝혀내고, 이를 억제할 수 있는 방법에 대한 것이다. 결과를 정리하면 다음과 같다.

(1) 스피넬 전극에서 양극의 용량이 감소되는 원인 중의 하나가 스피넬 산화물의 용해였다. 스피넬의 용해는 주로 충전된 상태(at  $> 4.1 \text{ V vs. Li/Li}^+$ )에서 일어난다. 스피넬 산화물은 전해질의 산화반응에 의해 생성된  $\text{H}^+$ 의 공격을 받아 전해질로 용해되었는데,  $\text{H}^+$ 의 공격을 받은 초기에는 스피넬 구조내에서 주로 양이온(리튬과 망간 이온)이 전해질로 용해되어 양이온이 결핍된 스피넬의 조성을 가졌다. 그러나 용해가 계속 지속됨에 따라 스피넬 산화물에서 양이온의 결핍정도가 한계치를 넘게 되어 스피넬 구조가 붕괴되는 현상을 보였다.

(2) 전해질 산화반응은 복합양극의 전도도를 증가시키기 위해 첨가하는 도전체의 표면에서 일어나며, 전해질을 구성하고 있는 용매와 리튬염의 성질에 의존하였다. Ether 계열(THF, DME 등)의 용매가 carbonate 계열(PC, EC, DEC 등)의 용매보다 더 쉽게 산화되었는데 이는 용매 분자 a 위치의 반응성으로 설명할 수 있었다. Fluorine을 포함하고 있는 리튬염( $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ )이 그렇지 않은 염( $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )보다 산화에 대한 저항력이 커졌다. 따라서 전자를 리튬염으로 사용할 때 전해질 산화 반응과 스피넬 산화물의 용해가 적었다. 다만,  $\text{LiPF}_6$ 를 리튬염으로 사용할 경우에는 전해질 내에 불순물로 존재하는 소량의 수분에 의해서 쉽게 분해되어  $\text{H}^+$ 를 만들기 때문에 세심한 주의가 필요하다.

(3) 스피넬 산화물의 용해에 의한 양극의 용량감소는 두 가지 측면 - 충진된 활물질의 감소와 분극의 증가에 의한 용량감소 - 에서 고려되어야 한다. 스피넬 산화물이 용해됨에 따라 복합양극 내에 존재하는 활물질의 양이 감소하기 때문에 양극의 용량이 감소한다. 또한 스피넬 산화물의 용해는 주로 전해질과의 계면에서 발생되기 때문에 도전체와의 접촉면적이 감소될 뿐 아니라  $\text{Li}^+$  이온의 충간삽입·충간추출 반응이 일어나는 삼상계면(스피넬 입자와

도전체 그리고 전해질이 서로 접촉하고 있는 계면)의 면적이 감소되어 용해가 계속됨에 따라 전극 저항이 증가하게 된다. 이러한 전극저항의 증가는 전극반응에 대한 분극을 발생시켜 양극의 용량이 감소하게 된다. 카본(도전체)의 함량을 감소시키거나 표면적이 작은 카본을 도전체로 사용하면, 스피넬 산화물의 용해량은 감소하지만, 도전체와 스피넬 입자사이의 전극저항이 증가되어 분극에 의한 용량손실이 증가되었다. 반면에 카본의 함량을 증가시키거나 표면적이 큰 카본을 도전체로 사용하면, 분극의 증가에 의한 용량손실은 줄일 수 있으나, 스피넬 산화물의 용해에 의한 활물질의 손실이 증가되어 용량감소가 주로 활물질의 손실에 의해 일어났다. 따라서 도전체의 함량이나 표면적은 최적화할 필요가 있었다.

(4) 치환되지 않은 스피넬과 치환된 스피넬을 이용해 스피넬 양극의 용량 감소 원인을 분석한 결과, 기존에 제기된 용량 감소 원인 - 스피넬의 전기전도도 차이, 양이온 혼합, 전해질 분해에 의한 산소 결합 - 에 의한 용량 감소는 없는 것으로 확인되었고, 합성된 스피넬의 격자의 크기와 충방전에 따른 스피넬의 부피변화 정도가 용량 감소에 가장 큰 영향을 미치며, 망간 용해는 2번째로 중요한 요인이다.

(5) 스피넬 전극의 가역성을 향상시키기 위해서는 스피넬 산화물의 용해를 억제할 수 있는 실험조건을 확립하는 것과 스피넬의 조성을 조절하는 것이 필요하였다. 스피넬 산화물의 용해를 억제하기 위한 방법은 활물질 입자의 표면적을 줄이고 전해질은 산화반응에 저항력이 큰 fluorine을 포함하고 있는 리튬염에 carbonate 계열을 용매로 사용한 EC/DEC (1 : 1 volume ratio) 1 M  $\text{LiBF}_4$ 나 EC/DEC (1 : 1 volume ratio) 1 M  $\text{LiPF}_6$ 를, 도전체는 표면적이  $750 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 ketjenblack EC를 무게비로 20% 정도 사용하는 것이다. 그리고 치환되지 않은 스피넬에 B을 제외한 다른 금속이온(Ni, Co, Al, Li)을 치환한 스피넬 산화물을 양극 활물질로 사용하는 것이 가역성을 향상시킬 수 있는 방안이었다.

## 참 고 문 헌

- M. Arakawa, S. Tobishima, Y. Nemoto, M. Ichimura, *J. Power Sources*, **43/44**, 27 (1993).
- I. Yoshimatsu, T. Hirai, J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2422 (1988).
- V. R. Kock, *J. Power Sources*, **6**, 357 (1981).
- Sony lithium ion battery performance summary, *JEC Batt. Newsletter*, **2**, 31 (1994).
- B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2776 (1992).
- K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **17**, 783 (1980).
- L. P. L. M. Rabou, A. Roskam, *J. Power Sources*, **54**, 316 (1995).
- R. Yazami, N. Lebrun, M. Bonneau, M. Molteni, *ibid.*, **54**, 389 (1995).
- C. Y. Yao, T. H. Kao, C. H. Cheng, J. M. Chen, W.-M. Hurry, *ibid.*, **54**, 491 (1995).
- T. Nohma, H. Kurokawa, M. Uehara, M. Takahashi, K. Nishio, T. Saito, *ibid.*, **54**, 522 (1995).
- S. Yamada, M. Fujiwara, M. Kanda, *ibid.*, **54**, 209 (1995).
- W. Li, J. N. Reimers, J. R. Dahn, *Solid State Ionics*, **67**, 123 (1993).
- J. Barker, R. Koksbang, M. Y. Saidi, *ibid.*, **89**, 25, (1996).
- J. R. Dahn, U. von Sacken, C. A. Michal, *ibid.*, **44**, 87, (1990).

15. A. Hirano, R. Kanno, Y. Kawamoto, Y. Takeda, K. Yamaura, M. Takano, K. Ohyama, M. Ohashi, Y. Yamaguchi, *ibid.*, **78**, 123, (1995).
16. A. Rougier, P. Gravereau, C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1168, (1996).
17. J. R. Dahn, U. von Sacken, M. W. Juzkow, H. Al-Janaby, *ibid.*, **138**, 2207 (1991).
18. T. Ohzuku, A. Ueda, M. Kouguchi, *ibid.*, **142**, 4033 (1995).
19. D. H. Jang, Y. J. Shin, and S. M. Oh, *ibid.*, **143**, 2204 (1996).
20. G.H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham, and R.C. Denney, *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, 5th ed., p. 584, Longman Scientific & Technical, NY (1989).
21. A. Wattiaux, J.C. Grenier, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1714 (1987).
22. H. Mao, J. N. Reimers, Q. Jhong, and U. von Sacken, in *Proceedings of the Symposium on Rechargeable Lithium and Lithium Ion Batteries*, S. Megahed, B. M. Barnett, and L. Xie, Editors, PV 94-28, pp. 245-250, The Electrochemical Society Proceeding Series, Pennington, NJ (1995).
23. J. M. Tarascon and D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2864 (1991).
24. B. A. Boukamp, *Equivalent Circuit Users Manual*, Second edition, Dept. Chem. Tech., Univ. of Twente.
25. M.M. Thackeray, A. de Kock, M.H. Rossouw, D. Liles, R. Bitiinh, and D. Hoge, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 363 (1992).
26. R. J. Gummow, A. de Kock, and M. M. Thackeray, *Solid State Ionics*, **69**, 59 (1994).
27. J. Barker, *Electrochim. Acta*, **40**, 1603 (1995).
28. J. Barker and R. Koksbang, *Solid State Ionics*, **78**, 161 (1995).
29. K. Kanamura, S. Toriyama, S. Shiraishi, and Z. Takehara, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2548 (1996).
30. A. N. Dey and E. J. Rudd, *ibid.*, **121**, 1294 (1974).
31. F. Ossola, G. Pistoia, R. Seebert, and P. Ugo, *Electrochim. Acta*, **33**, 47 (1988).
32. K. Uneyama, *Topics in Current Chemistry*, **142**, 167 (1987).
33. G. Tourillon, P-C. Lacaze, and J-E. Dubois, *J. Electroanal. Chem.*, **100**, 247 (1979).
34. A. H. Maki and D. H. Geske, *J. Chem. Phys.*, **30**, 1356 (1959).
35. J. C. Hunter, *J. Solid State Chem.*, **39**, 142 (1981).
36. K. Kinoshita, *Carbon : Electrochemical and Physicochemical Properties*, Chap. 1-3, John Wiley & Sons, NY (1988).
37. J.-B. Donnet, R. C. Bansal, and M.-J. Wang, *Carbon Black : Science and Technology*, Chap. 1 and 4, Marcel Dekker, NY (1993).
38. H. B. Boehm, in *Advances in Catalysis* (Edited by D. D. Eley, H. Pines, and P. B. Weisz), Vol. 16, Academic Press, NY (1966).
39. J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy-Emphasizing Solid Materials and Systems*, Chap. 1-2, John Wiley & Sons, NY (1987).
40. T. Ohzuku, M. Kitagawa, and T. Hirai, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 769 (1990).
41. J.M. Tarascon, E. Wang, F.K. Shokoohi, W.R. McKinnon, and S. Colson, *ibid.*, **138**, 2859 (1991).
42. J.M. Tarascon, W.R. McKinnon, F. Coowar, T.N. Bowmer, G. Amatucci, and D. Guyomard, *ibid.*, **141**, 1421 (1994).
43. A. de Kock, M.H. Rossouw, L.A. de Picciotto, M.M. Thackeray, W.I.F. Daivid, and R.M. Ibberson, *Mat. Res. Bull.*, **25**, 657 (1990).
44. Y. Xia, M. Yoshio, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 825 (1996).
45. Y. Xia, H. Noguchi, M. Yoshio, *J. Solid State Chem.*, **119**, 216 (1995).
46. Y. Xia, M. Yoshio, *J. Power Sources*, **57**, 125 (1995).
47. J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, F. Coowar, T. N. Bowmer, G. Amatucci, D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1421 (1994).
48. J. M. Tarascon, F. Coowar, G. Amatucci, F. K. Shokoohi, D. Guyomard, *J. Power Sources*, **54**, 103 (1995).
49. D. Guyomard, J. M. Tarascon, *Solid State Ionics*, **69**, 222 (1994).
50. Y. Gao, J. R. Dahn, *ibid.*, **84**, 33 (1996).
51. Y. Gao, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 100 (1996).
52. D. H. Jang, and S. M. Oh, *ibid.*, **144**, 3342 (1997).
53. D. H. Jang, S. M. Oh, *Electrochim. Acta*, **43**, 1023 (1998).
54. J. H. Lee, J. K. Hong, D. H. Jang, Y. -K. Sun, and S. M. Oh, *J. Power Sources*, **89**, 7 (2000).
55. C. Sigala, D. Guyomard, A. Vebaere, Y. Piffard, M. Tournoux, *Solid State Ionics*, **81**, 167 (1995).
56. R. Bitiinh, R. Herr, D. Hoge, *J. Power Sources*, **43/44**, 223 (1993).
57. G. Pistoia, A. Antonini, R. Rosati, C. Bellitto, G. M. Ingo, *Chem. Mater.*, **9**, 1443 (1997).
58. L. Guohua, H. Ikuta, T. Uchida, M. Wakihara, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 178 (1996).
59. K. Amine, H. Tukamoto, H. Yasuda, Y. Fujita, *ibid.*, **143**, 1595 (1996).
60. Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M. Zhang, Y. Gao, J. R. Dahn, *ibid.*, **144**, 205 (1997).
61. Y. Ein Eli, W. F. Howard, Jr., S. H. Lu, S. Mukerjee, J. McBreen, J. T. Vaughey, M. M. Thackeray, *ibid.*, **145**, 1238 (1998).
62. L. J. van der Pauw, *Philips Research Reports*, **13**, 1 (1958).
63. H. Tukamoto, A. R. West, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3164 (1997).
64. W. Liu, K. Kowal, G. C. Farrington, *ibid.*, **143**, 3590 (1996).