

Li/Li_{1-x}Al_yMn_{2-x}O₄ 전극의 충방전 특성

장 동 훈 · 오 승 모
서울대학교 공과대학 공업화학과

4 V Li/Li_xMn₂O₄ 전지는 충방전을 거듭함에 따라 지속적인 용량감소를 보인다. 이러한 용량감소를 해결하고자 하는 여러 시도가 있었다.[1-3] 최근에는 리튬을 과량으로 포함하고 있는 스피넬이나 망간을 다른 전이금속(Co, Ni, Fe 등)으로 치환한 스피넬들은 초기용량은 regular stoichiometric 스피넬보다 작으나 충방전 가역성에서 우수함이 밝혀졌다. 리튬과량 스피넬의 충방전 가역성이 우수한 이유 중의 하나가 4.17 V에서 2-phase 반응이 일어나지 않기 때문이라는 보고가 있다.[1]

본 연구에서는 충방전가역성이 뛰어난 리튬과량의 스피넬이나 Al으로 치환된 스피넬의 충방전 특성을 조사하였고, 좋은 충방전가역성을 보이는 이유에 대해서 EVS (Electrochemical Voltage Spectroscopy)와 XRD를 이용하여 조사하였다. EVS를 통한 steady-state voltammogram으로 부터 4.01 V(us. Li/Li⁺)에서 특징적인 산화 peak을 확인하였다. 이 peak은 용량감소가 크게 일어나는 스피넬 산화물에서만 나타났으며, cycle이 반복됨에 따라 점차 감소하는 경향을 보였다. 또한 이 peak은 4.11 V에서 일어나는 2-phase 반응과 매우 밀접한 관련이 있으며, 초기의 평균망간산화수가 높을수록 이 peak은 작게 나타남을 알 수 있었다. 이 전압에서 일어나는 반응은 전체용량 중 10% 이상을 차지하며, 충방전이 거듭됨에 따라 감소된 용량 중 이 반응이 50% 이상을 차지함을 알 수 있었다. 그리고 Li이 extraction 되는 정도에 따른 XRD 측정으로 격자상수 변화도 관찰하였다. 격자상수의 변화는 doped-spinel의 경우가 regular stoichiometric spinel보다 작게 나타났다.

- [1] Y. Xia and M. Yoshio, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 825 (1996).
 [2] J. M. Tarascon, W. R. Mckinnon, F. Coowar, T. N. Bowmer, G. Amatucci and D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1421 (1994).
 [3] R. J. Gummow, A. de Kock, and M. M. Thackeray, *Solid State Ionics*, **69**, 59 (1994).