



工學碩士 學位論文

In-situ X-ray 회절법을 이용한 과충전 및 과방전 상태의 LiMn₂O₄-LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 양극 합성체에 관한 연구

In-situ X-ray diffraction studies of abused LiMn₂O₄-LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ composite cathode materials in Li-ion batteries

> 2014年 2月 釜慶大學校 大學院

材料工學科

金 祄 植

工學碩士 學位論文

In-situ X-ray 회절법을 이용한 과충전 및 과방전 상태의 LiMn₂O₄-LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 양극 합성체에 관한 연구

In-situ X-ray diffraction studies of abused LiMn₂O₄-LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ composite cathode materials in Li-ion batteries 指導教授 崔 僖 洛

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2014年 2月 釜慶大學校 大學院

材料工學科

金 祄 植

金 해 植의 工學碩士 學位論文을 認准함

2014年2月



Abstract

List of Figures

1. 서론-----1

2. 이론적 배경	3
2.1 리튬이차전지	3
2.1.1 리튬이차전지의 역사	3
2.1.2 리튬이자천지의 원리	5
2.1.3 리튬이차전지의 특성	5
2.2 리튬이차전지의 구성	7
2.2.1 양극활물질	7
2.2.2 음극활물질	8
2.2.3 전해질	8
3. 실험방법	11
3.1 전극 제조	11
3.1.1 LiMn ₂ O ₄ 전극 및 Li(Ni _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3})O ₂ 전극 제조	11
3.1.2 LiMn ₂ O ₄ -Li(Ni _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3})O ₂ 합성체 제조	11
3.2 전기화학적특성 실험	12
3.2.1 전지조립	12
3.2.2 충-방전 실험	14
3.2.3 in-situ 충-방전 X-ray diffraction	14

4. 실험 결과 분석 및 고찰----- 20

4.1 과충전시 전기화학적 특성	20
4.1.1 LiMn ₂ O ₄ 및 Li(Ni _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3})O ₂ 의 특성	20
4.1.2 LiMn ₂ O ₄ -Li(Ni _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3})O ₂ 합성체의 특성	24
4.2 과방전시 전기화학적 특성	28
4.2.1 LiMn ₂ O ₄ 및 Li(Ni _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3})O ₂ 의 특성	28
4.2.2 LiMn ₂ O ₄ -Li(Ni _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3})O ₂ 합성체의 특성	31
4.2.3 과방전에서의 격자상수 변화	34
4.3 과충전 및 과방전에서의 열적안정성 실험	40
4.3.1 4.8V 과충전상태의 열적안정성 실험	40
4.3.2 1V 과방전상태의 양극활물질 열적안정성 실험	43



In-situ X-ray diffraction studies of abused LiMn₂O₄-LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ composite cathode materials in Li-ion batteries

Kim, Hae Sik

Major of Materials Science and Engineering, Pukyoung National University,

Busan, Korea

G Abstract

Recently, the lithium ion batteries have been investigated intensively and widely used in energy devices and storage systems. For the lithium ion battery applications, LiMn₂O₄ spinel have been investigated as one of the promising material for conventional cathode due to its low cost, low toxicity, fast kinetics and remarkable safety properties. The new layered LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode material is another good candidate due to its low cost, high specific capacity, and good thermal stability properties. There are many reports about thermal properties of $LiMn_2O_4$ and $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ cathode material using various techniques such as differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry/differential thermal analysis (TG/DTA), accelerated rate calorimetry (ARC), and micro-calorimetry. However, not much information on the structural changes of over-charged or over-discharged Li $M_{1/3}O_4$ and Li $N_{1/3}O_{1/3}M_{1/3}O_2$ cathode has been reported. In the case of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode materials, at over-charged states (highly delithiated), the reduction of Ni⁴⁺ releases oxygen that can accelerate severe thermal runaway by reacting with the electrolyte before leading to

catastrophic failure of the battery. In this paper, the results of the structural change

studies of the over-charged or over-discharged $LiMn_2O_4 - LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ composite cathode during cycling using in situ synchrotron based XRD technique are reported. These results provide valuable guidance for the structural change behavior and different contributions of each individual component. Additionally, helpful information in redesigning and optimizing the $LiMn_2O_4$ and $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ composite cathode will be provided for Li-ion battery research.



List of Figures

Fig.1 Comparison of the energy densities of various secondary batteries.

Fig.2 Schematic diagram of intercalation/deintercalation reaction of the lithium ion battery.

Fig.3 Fabrication of 2032 coin cell.

Fig.4 Pohang Accelerator Laboratory beam status.

Fig.5 Schematic diagram of in-situ XRD procedure.

Fig.6 equipments of Time resolved X-ray diffraction and Quartz capillary.

Fig.7 Time resolved X-ray diffraction technique.

Fig.8 in-situ XRD pattern and over-charge curve of LiMn₂O₄.

Fig.9 in-situ XRD pattern and over-charge curve of Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂.

Fig.10 in-situ XRD pattern and over-charge curve of $LiMn_2O_4$ - $Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$ 7:3 composite.

Fig.10.1 in-situ XRD pattern and over-charge curve of $LiMn_2O_4$ - $Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$ 7:3 composite(2theta 15.5-21.5).

Fig.11 in-situ XRD pattern and over-charge curve of $LiMn_2O_4$ - $Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O2$ 3:7 composite.

Fig.12 in-situ XRD pattern and over-discharge curve of LiMn₂O₄.

Fig.13 in-situ XRD pattern and over-discharge curve of Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂.

Fig.14 in-situ XRD pattern and over-discharge curve of LiMn2O4-Li(Ni1/3Mn1/3Co1/3)O2 7:3 composite.

Fig.15 in-situ XRD pattern and over-discharge curve of LiMn2O4-Li(Ni1/3Mn1/3Co1/3)O2 3:7 composite.

Fig.16 Over discharge LiMn₂O₄ lattice parameter of LiMn₂O₄.

Fig.17OverdischargeLi Mn_2O_4 latticeparameterofLi Mn_2O_4 -Li $(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co1/3)O_2$ 7:3composite.

Fig.18OverdischargeLi Mn_2O_4 latticeparameterofLi Mn_2O_4 -Li $(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$ 3:7composite.

Fig.19 Over discharge Tetragonal lattice parameter of LiMn₂O₄.

Fig.20 Over discharge Tetragonal lattice parameter of $LiMn_2O_4$ - $Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$ 3:7 composite.

Fig.21TimeresolvedX-raydiffractionofover-charged $LiMn_2O_4$ -Li($Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ 7:3composite.

Fig.22TimeresolvedX-raydiffractionofover-charged $LiMn_2O_4$ -Li($Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ 3:7composite.

Fig.23TimeresolvedX-raydiffractionofover-discharged $LiMn_2O_4$ -Li($Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ 7:3composite.

Fig.24TimeresolvedX-raydiffractionofover-disharged $LiMn_2O_4$ -Li($Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}$) O_2 3:7composite.



1. 서론

리튬이차전지가 상용화 된 이후로 리튬이차전지의 응용 부분은 빠르게 확산 되어왔다. 지금 까지는 노트북 컴퓨터, 휴대폰 뿐 아니라 거의 모든 휴대용 전 자기기에서 리튬이차전지가 광범위 하게 쓰이고 있다. 또한 리튬이차전지는 기존의 Ni-MH 이차전지, Ni-Cd 이차전지에 비해 높은 에너지밀도와 사이클 수명, 그리고 환경 친화적 장점 등으로 인해 이의 활용 범위는 더욱 넓어지고 점차 사용이 확대되고 있다. 또한 리튬이차전지의 새로운 응용분야로는 전기 자동차(HEV, PHEV, EV) 및 전력저장(ESS)이 있다. 전기자동차는 기존 내연기 관 자동차에 비해 우수한 연비와 적은 배기가스로 인해 환경 친화적이며 연료 소모가 적어 훨씬 경제적이며 태양광, 풍력, 조력 등 대체 에너지 발전으로 생 산된 전기를 효율적으로 저장 할 수 있는 리튬이차전지는 매우 중요한 에너지 저장 시스템으로 각광 받고 있다.

리튬이차전지는 양극, 음극, 전해질, 분리막으로 크게 4부분으로 나뉘게 되는 데 현재 가장 많이 상용화되어 사용되고 있는 리튬이차전지로는 LiCoO2 양극 소재에 음극소재로는 탄소가 사용 되고 있다. 그러나 LiCoO2 양극 소재의 경 우 Co 원재료 자체가 고가이며 유출시 독성 등의 문제로 친환경적이지 못하 다. 또한 LiCoO2 양극소재의 경우 충전시 열적 안정성 측면에서 많은 문제점 을 가지고 있다. 이를 극복하기 위해 최근에는 Co보다 저렴하며 환경 친화적 인 Mn, Ni등이 들어간 양극 활물질에 관한 연구가 많이 진행되어 왔다. 그 중 특히 LiMn₂O₄의 경우 상대적으로 Co에 비해 저렴하며 Spinel 구조의 양극 활 물질로 구조적으로 보다 안정하며 친환경적이다. 또한 다른 양극 활물질로 Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂가 있으며 Co의 비율을 줄여 훨씬 경제적이며 Co가 가진 장점 및 LiCoO₂에 비해 친환경 적이며 보다 높은 이론용량을 가진다.

본 연구에서는, LiCoO₂를 대처하는 양극 활물질인 LiMn₂O₄와 Li(Ni1/3Mn1/3Co1/3)O2의 과충전 및 과방전 상태에서의 전기적, 구조적 안정성 을 알아보기 위하여 in situ X-ray diffraction system 및 Time resolved X-ray diffraction system을 상호 보완적으로 사용하였으며, LiMn₂O₄와 Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂의 각기 다른 비율로 섞인 양극 활물질 합성체의 과충전 및

- 1 -

과방전 상태에서의 전기적, 구조적 안정성을 테스트 해 보았다. 또한 LiMn₂O₄ 와 Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂의 합성체에서 LiMn₂O₄와 Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂의 비율에 따른 차이점도 규명 하였다.



2. 이론적 배경

2.1 리튬이차전지

2.1.1 리튬이차전지의 역사

전지기술의 역사는 두 번의 획기적인 발전이 있었다. 첫 번째로는 한번 사용 후 버리게 되는 일차전지에서, 충전과 방전이 가능한 이차전지로의 발전이며, 또 다른 하나는 작동전압이 약 3V급으로 상승하게 된 것이 가장 큰 발전이다. 특히 기존에 쓰이던 Ni-MH 이차전지, Ni-Cd 이차전지에 비해 Li을 사용함으 로써 기존 납축전지에 비해 약 다섯 배, Ni-MH 이차전지에 비해 약 세배 정 도 용량이 향상되었으며 작동전압 또한 3.7V급으로 상승 하였다.[1] 또한 리튬 이차전지는 더 이상 에너지밀도의 증가가 없는 납축전지나 Ni-MH 이차전지에 비해 연평균 약 10%씩 에너지 밀도가 꾸준히 증가하고 있다.

리튬이차전지는 납축전지나 Ni-Cd 이차전지의 개발시기인 1800년대보다 훨 씬 늦은 1950년대에 연구되기 시작하여 현재에 이르렀다. 리튬이차전지의 개 발이 늦은 이유로는 Li이 가진 환경 및 안정성 문제로 연구개발이 더디게 진 행되다가 리튬이 가진 낮은 표준환원전위(-3.04V vs S.H.E)와 원자량이 작고 전극 소재로 적용 할 시 중량 및 채적당 이론용량이 3860mAh/g 으로 높은 에 너지 전지의 음극활물질로 주목을 받아왔다.[2-5]

초기에 개발된 리튬이차전지는 세계 최초로 캐나다의 Moli Energy사가 MoS₂ 양극활물질을 기초로 하여 리튬이차전지를 개발 하였으나 음극으로 사용된 리 튬금속의 수지상(dendrite)성장에 의한 내부 단락 및 발화와 같은 안정성 문제 로 결국 상용화에 실패 하였다.[6] 그러다 1991년 Sony사에서 LiCoO₂를 양극활 물질로 사용하고 탄소를 음극활물질로 사용한 리튬이차전지가 개발 및 상용화 에 성공하여 이를 기폭제로 현재까지 양극활물질에 대한 연구가 많이 진행 되 고 있다.[7.8] 현재는 리튬이온전지 뿐만 아니라 고분자 전해질을 사용하는 리 튬이온폴리머전지와 Li이온대신 상대적으로 값싼 Mg이온이나 Na이온을 사용

한 마그네슘이차전지, 소듐이차전지등에 대한 연구도 진행되고 있다.[9]



Fig.1 Comparison of the energy densities of various secondary batteries.

2.1.2 리튞이차전지의 원리

저지는 화학적 에너지가 전기적인 에너지로 가역적인 변화이 가능하여야 한 다. 또한 전지가 이차전지로서의 성질을 나타내기 위해서는 양극과 음극이 충 저과 방전을 반복적으로 수행가능 할 수 있어야 하는 구조를 가져야 하다. 이 러한 반응은 양극과 음극의 전위차에 의해서 일어나게 되고 이로 인하여 전자 의 이동현상이 수반된다. 이를 이용하는 것이 전지의 기본 원리이다. 이를 위 해서는 양극 및 음극의 전극 내에서 이온의 삽입(intercalation) 및 탈리 (deintercalation)가 용이 해야 하며 전해질은 두 재료사이에 이온 전달을 하는 매질로서의 역할을 할 수 있어야 한다. 양극 및 음극은 전위차가 클수록 고전 압의 전지를 구혀 할 수 있으며 리튬이온전지의 경우 양극재료와 음극재료의 화학적전위(chemical pontential)의 차이로 표현 가능하다. 리튬이온전지의 고 전위를 표현하기 위해서 양극재료로는 리튬이온에 Mn, Co, Ni, Fe산화물등이 이용되고 음극재료로는 낮은전위인 탄소 및 실리콘재료를 사용하여 평균전위 차가 3V이상의 높은 전압의 전지를 구현한다. 리튬이온전지에서 충전 및 방전 반응이 일어나게 되면 전극과 전해질은 전기화학반응을 일으키며 리튬이온이 음극과 양극사이를 이동한다. 이러한 반응들의 대략적인 모식도를 Fig.1 에 나 타내었다. CH OT IN

2.1.3 리튬이차전지의 특성

리튞이차저지의 특성으로 작동전압과 에너지 밀도가 높으며 Ni-Cd저지에서 나타나는 메모리 효과가 없다. 또한 가장큰 특징중 하나로 방전중 전위는 일 정하게 떨어지게 되는데 리튬이차전지의 경우 전위의 변화가 적은 전위 평탄 면이 존재한다. 일반적으로 방전시 일어나는 전위의 변화가 적을수록 우수한 전지라 할 수 있다.



Fig.2 Schematic diagram of intercalation/deintercalation reaction of the lithium ion battery.

2.2 리튬이차전지의 구성

일반적으로 리튬이차전지의 구성요소는 양극활물질, 음극활물질, 전해질, 분 리막 등을 들 수 있으며 각 구성요소별 역할을 조화롭게 수행해야 우수한 전 지를 만들 수 있다. 이밖에도 집전체(current collector) 및 바인더 도전체 등도 필요하며 전지의 안정성을 보장하기 위한 소자들도 필요하다.

2.2.1 양극활물질

양극활물질은 구조적으로 van der waals층 사이로 이온이 이동할 수 있는 layered 및 3차원 구조로 이루어진 이온의 이동 통로를 가진 재료가 대부분이 다. 현재의 양극활물질의 대부분은 LiCoO₂를 사용하고 있다. 일반적으로 요구 되는 양극활물질의 조건은 다음과 같다.

 많은 양의 리튬이온이 삽입 및 탈리가 되며, 충-방전 과정의 효율
을 높이기 위해 넓은 범위의 조성에서 가역적인 반응과 일정한 평탄전위를 가 져야 한다.

2) 단위 무게 또는 단위 부피당 고용량을 갖도록 가볍고, 구조가 치밀 해야하며 전자전도도와 이온전도도가 높아야 한다.

3) 사이클효율이 높아야 한다.

4) 결정구조의 비가역적 상전이가 일어날 경우 전지의 사이클 특성 및 수명단축의 원인이 되므로 충-방전시 비가역적 상전이가 일어나지 않아야 한 다. 또한 결정격자의 부피변화가 크면 활물질이 집전체로부터 탈착되어 용량 이 감소한다.

5) 전해질과의 반응 등 부반응이 일어나지 않아야하며 화학적, 열적,
전기화학적으로 안정해야한다.

6) 입도 분포 범위가 좁아야한다. 입자들의 접촉효율과 함께 전기전도 도를 향상시킬수 있다.

이러한 특성을 가지는 양극활물질로는 대표적으로 layered구조의 LiCoO₂ 외 에 spinel 구조의 LiMn₂O₄를 예로 들 수 있다. 또한 올리빈구조의 용량이 매우 큰 LiFePO₄ 등도 예로들 수 있다.[10-15]

2.2.2 음극활물질

리튬이차전지의 기본적인 성능 특성 용량 등은 양극재료뿐 아니라 음극재료 에 의해서도 크게 영향을 받는다. 리튬이차전지의 성능향상을 위해서는 일반 적으로 다음과 같은 요구조건이 충족 해야한다.

 낮은 표준전의를 가져야 한다, 이는 양극과 더불어 높은 전압을 제 공하기 위하여 필수 조건이다.

2) 리튬이온과의 반응에 따른 구조변화가 적어야 한다. 구조변화가 클
경우 충-방전시 반응의 가역성을 저해 하는 원인중에 하나가 된다.

3) 리튬이온과의 반응 가역성이 높아야한다.

4) 전해질에 대한 상용성이 높아야한다.

5) 전기전도도가 높아 전자의 이동이 용이해야한다.

6) 단위 중량당 저장 할 수 있는 리튬이온이 많아야 한다.

이러한 음극 활물질로 리튬금속이 3860mAh/g으로 에너지 밀도 측면에서 가 장 우수할 뿐만아니라 표준환원전위도(-3.04V vs SHE)로 매우 낮다. 리튬 금속 이라는 불안정성과 충방전을 가역적으로 계속 할 시 수지상(dendrite)으로 성 장하는 리튬으로 인해 내부 단락이 되어 안정성에 큰 문제를 일으키거나 cycle효율을 떨어뜨리는 원인이 된다. 이러한 문제 때문에 가장 흔히 사용되는 음극물질로는 흑연계 음극활물질이 사용된다. 흑연계 음극물질은 용량이 Li에 비해 상대적으로 작고 PC계 전해질을 사용할 수 없다는 단점이 있지만 우수 한 물성으로 인해 상용화에 성공 하여 가장 많이 쓰이고 있다. 최근엔 소형전 자기기에 요구되는 고용량, 고출력, 특성 때문에 탄소재료들 뿐 아니라 탄소-금속 복합계, 금속 질화물, 금속 인화물 등이 연구되어지고 있다. 이러한 음극 물질은 탄소재료에 비해 높은 용량과 에너지밀도라는 측면에서 큰 주목을 받 고 있다.

2.2.3 전해질

전해질(electrolyte)은 이온을 전달하는 매개체로서, 일반적으로는 용매와 염으 로 구성되어 있다. 용매가 액체인 경우 액체전해질이라 하며 연구목적으로 가 장 많이 쓰이고 있다. 용매가 무기화합물이나 고분자와 같이 고체인 경우 고

- 8 -

체전해질이라 부르고 이중 특히 용매가 고분자인 경우 고분자 전해질이라 부 른다. 리튬이차전지에서 전해질의 종류에 따라 액체전해질이 쓰였을 경우 주 로 리튬이온베터리라 부르며 고분자 전해질이 사용되었을 경우 리튬폴리머베 터리 라고 부르기도 한다. 리튬이차전지에서 쓰이는 전해질은 리튬이차전지가 가지는 3V이상의 고전압 특성 때문에 사용가능한 전해질이 한정되어 있다. 그 러므로 리튬이차전지에 주로 사용되는 전해질에는 유전상수가 높아 리튬염을 쉽게 해리할 수 있는 탄산 에스테르계 EC(ethylene carbonate), PC(propylene carbonate)등과 저점도 성질을 갖는 DMC(dimethyl carbonate), EMC(ethyl methly carbonate), DEC(diethyl carbonate) 등의 유기용매 혼합물을 사용하고 있다. 여기에 첨간되는 염으로는 주로 LiClO₄, LiBF₆, LiAsF₆, LiPF₆ 등이 사용 되며 온도와 수분에 약간 불안정한 LiPFS가 주로 사용되고 있다.[16] 다양한 유기용매의 물리화학적 특성을 Table 1. 에 나타내었다.



ΩпЪ			Ы	-	Doner	Acceptor	E_{ox}^{b}
(아이)	융점(℃)	비점(℃)	0740	점도(cP)	Number	Number	(V vs.
(딱어)	13	1N	규인팔		(DN)	(AN)	Li/Li+)
EC	39	248	89.6	1.86	16.4	-	6.2
PC	-49.2	241.7	64.4	2.53	15.1	18.3	6.6
DMC	0.5	90	-	0.59		m	6.7
DEC	-43	126.8	2.8	<mark>0</mark> .75	-	D	6.7
EMC	-55	108	2.9	0.65	-	G	6.7
DME	-58	84.7	7.2	0.46	24.0	131	5.1
GBL	-42	206	39.1	1.75			8.2
THF	-108.5	65	7.3	0.46	20.0	8.0	5.2
DOL	-95	78	6.8	0.58		/-	5.2
DEE	-116.2	34.6	4.3	0.22	19.2	3.9	-
MF	-99	31.5	8.5	0.33	_	-	5.4
MP	-88	79	6.2	0.43	-	-	6.4
S	-28.9	287.3	42.5	9.87	14.8	19.3	-
DMSO	18.4	189	46.5	1.99	29.8	19.3	-
AN	-45.7	81.8	38	0.35	14.1	18.9	-

Table 1. Physical properties of electrolytic solvents

3. 실험방법

3.1 전극 제조

3.1.1 LiMn₂O₄전극 및 Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ 전극 제조

본 실험에서는 실제 상용화 되고 있는 LiMn₂O₄ 및 Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂의 열적 안정성 및 전기 화학적 안정성을 실험하기 위해 실제 상용화에 성공하여 시판 되고 있는 A사의 LiMn₂O₄와 B사의 Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ 양극활물질을 실험에 사용 하였다. 위 두 양극활물질은 현재 전기자동차 및 전력저장분야에서 사용 되고 있다.

LiMn₂O₄와 Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂의 양극활물질의 낮은 전기전도도를 향상시키기 위하여 도전성입자(super-p)를 첨가하여 전자의 이동속도를 높혔다. 결합체로 는(PVDF - polyvinylidene fluoride [5w% in NMP(1-methyl-2-pyrrolinone)를 사 용하였다. 제조된 활물질과 도전재 그리고 결합재의 비율을 90:5:5의 w%로 섞 고, 고속교반기(Homogenizer)에서 5000rpm의 속도로 강하게 교반시켜 혼합하 였다. 균일하게 혼합된 물질을 Dr.blade법으로 Al foil에 300µm내외의 두께로 casting 하고 진공오븐에서 80℃의 온도로 4시간 건조하였다. 이렇게 건조된 전극은 기존 두께의 80%수준으로 rolling press를 이용하여 압연 후 80℃의 온도로 24시간 건조하여 만들었다.

3.1.2 LiMn₂O₄-Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ 합성체 제조

spinel 구조를 가지는 LiMn₂O₄양극 활물질과 layered구조를 가진 Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ 양극활물질의 합성체는 각 구조가 가진 장점들을 동시에 가지면서 용량측면에서 우수하여 전기자동차 및 전력저장장치에 많이 사용되 고 있다.[17-18] LiMn₂O₄-Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂의 합성체의 제조는 LiMn₂O₄와 Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂의 합성 비율에 따른 차이를 알아보기 위해 7:3 및 3:7의 비 율로 아세톤용액 내에 분산시켜 30분간 혼합하였다. 균일하게 혼합된 물질은 80℃의 진공오븐에서 2시간 건조 후 활물질과 도전재(super-p), 결합체(PVDF - polyvinylidene fluoride [5w% in NMP(1-methyl-2-pyrrolinone)를 90:5:5의 w% 로 섞었다. 이후 LiMn₂O₄ 및 Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂의 단일 양극활물질의 전극 제 조와 동일하게 진행하였다.

3.2 전기 화학적 특성 실험

3.2.1 전지 조립

전지 조립은 수분에 민감한 전극의 특성으로 이슬점 -100°C 이하 수분 0.3% 미만의 Dry room에서 진행 하였다. 전지에 쓰이는 전해질로는 EC(elthylene carbonate), EMC(ethylmethyl carbonate), DMC(dimethyl carbonate)가 1:1:1 부 피비로 구성된 혼합액에 Li염으로 1M의 LiPF6가 첨가된 것을 전해질로 사용하였다. 음극으로는 99.9% Li foil에 current collector로 Cu mesh를 접합시킨 음극을 사용하였고, 분리막으로는 P.P(poly-propylene)분리막을 사용하였다. 전 지는 Coin type의 CR2032로 제작 하였다. 전지 조립구성은 Fig.3에 자세히 나 타내었다.



Fig.3 Fabrication of 2032 coin cell.

3.2.2 충-방전 실험

전지의 충-방전 실험을 위해서 Galvanostatic 충-방전 실험을 하였다. 일반적 으로 전극 활물질의 특성을 분석하기 위하여 가장 많이 사용되는 측정법으로 정전류 시험법이라고도 한다. 정전류 시험법은 실제 전지를 구성하였을 때, 전 지 활물질을 가장 정확하게 평가 할 수 있고, 리튬이차전지에 사용되는 재료 의 반응특성에 따른 결과를 나타낼 수 있다.

본 실험에서는 충-방전 실험을 하기 위하여 Gamry사의 Reference 600[™]에 실험용 전지를 연결하여 실험하였다. 전지는 4.2V~2.5V의 영역에서 초기 5cycle 동안 0.5C의 충-방전 속도로 상온(25℃)에서 실험 하였다. 이후 과충전 및 과방전 상태의 특성실험을 위해 0.5C의 충-방전 속도로 4시간 이상 정전류 를 인가하였다. 이러한 충방전 특성 실험을 통하여 충전 및 방전까지의 시간 대별 전압곡선을 도식화 하였다.

3.23 in-situ 충-방전 X-ray diffraction

본 실험에서는 충-방전 과정중 양극활물질의 구조변화를 보기 위하여 포항가 속기연구소(Pohang Accelerator Laboratory)와 KIST자체 보유장비인 Rigaku사 의 Micro-Max-007HF를 사용하였다. 포항가속기연구소에서는 3.0GeV의 최첨단 3세대 원형 방사광 가속기로서 범라인 1D X-선 산란 XRS KIST-PAL를 사용하 였다. 사용 에너지 범위가 4 ~ 16 keV이며 Si(111)면을 사용하여 고분해능의 단색광 X-선이 공급되며 에너지 분해능(△E/E)은 2 × 10⁻⁴이다. KIST자체 보 유장비인 Micro-Max-007HF는 Mo Target을 사용하며 최대 에너지 50kV 25mA 의 장비로 detector로는 R-AXIS IV++가 사용되었다. in-situ 충-방전 X-ray diffraction 실험을 위해서 전지를 충-방전 시키면서 동시에 XRD를 측정하였 다. detector로는 Mar345 image plate를 사용하였다.

in-situ 충-방전 X-ray diffraction실험을 위해서 X-선이 양극활물질에 닿아 X-ray pattern을 얻기 위하여 특별히 제작된 coin cell을 사용하였다. in-situ coin의 제작은 Fig.5에 자세히 나타내었다. 전지를 충-방전시키면서 얻어지는 2D image를 통하여 1D XRD 패턴을 얻기 위해 Fit2D 프로그램을 이용하였으 며 충-방전과 동시에 XRD측정하는 모식도를 Fig.5에 자세히 나타내었다.





Fig.5 Schematic diagram of in-situ XRD procedure.

3.2.4 Time resolved X-ray diffraction

본 실험에서는 과충전 및 과방전 상태에서의 열적 안정성을 실험하기 위하여 과충전 및 과방전된 전지를 분해 후 양극활물질을 수거하였다. Time resolved XRD실험은 과충전시 4.5V까지 충전된 전지를 사용하였으며 과방전시 1V까지 방전된 전지를 사용하였다. 각 과충전 및 과방전 상태에서 수거된 양극 전극 은 Ar분위기의 글로브 박스 안에서 Doctor blade로 양극활물질 부분을 긁어내 어 외경 0.5mm의 qurtz capillary tube에 전해질과 함께 담아 tube입구 부분을 1600℃의 산소토치로 sealing 하였다.

Time resolved XRD실험을 위해 X-ray diffraction에 적용가능 한 특수 제작 된 holder를 사용하였다. sealing된 qurtz capillary tube를 특수 제작된 holder 에 적용 한 후 양극활물질의 열적 안정성 테스트를 위해 양극활물질을 상온에 서부터 600℃까지 6시간동안 천천히 가열 하였으며 동시에 XRD측정을 하였 다. 이렇게 얻어진 XRD pattern은 약 6시간동안 85개의 scan을 얻을 얻었으며 lscan당 약 6.8℃의 온도 분해능을 가진 XRD data를 얻었다. Time resolved X-ray diffraction의 holder 및 capillary tube에 관해서는 Fig.6 에 나타내었다.



Time-resolved XRD cell

Temperature controller

Fig.6 equipments of Time resolved X-ray diffraction and Quartz capillary.



4. 실험 결과 분석 및 고찰

4.1 과충전시 전기화학적 특성

4.1.1 LiMn₂O₄ 및 Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂의 특성

LiMn₂O₄는 spinel 구조의 양극활물질로 가장 흔히 쓰이는 layered구조의 LiCoO2보다 높은 평균전압(4.1V)을 가진다. Fig.8은 0.5C의 충-방전 속도로 5cycle충-방전 후 다시 0.5C의 충전속도로 5시간 과충전한 충전 curve 및 이 에 관한 in-situ XRD data 이다. 그래프에서 세로줄로 표시된 지점은 충전중에 세로 줄로 표시한 지점마다 X-ray diffraction측정이 완료된 지점이다. Fig.8을 통해 spinel 구조의 LiMn₂O₄의 경우 4.8V에 도달하기 전까지 (111)면부터 (311), (331)면 까지 모든 peak들이 shift으로 점차 쉬프트 되는 것을 볼 수 있다. 이 는 LiMn₂O₄가 충전되면서 Li이 양극으로부터 탈리(deintercalation)되면서 a,b,c 축이 점점 감소한다는 것을 알 수 있다. 4.8V이후에는 peak의 shift혹은 새로 운 peak이 생성되지 않는 것으로 보아 리튬이 더 이상 탈리되거나 새로운 상 으로 변화 하지 않고 부피변화도 없다는 것을 알 수 있다. 충 방전 곡선을 볼 때 4.8V이후로 충전 곡선에 심한 노이즈가 생기며 전해질에 의해 생긴 XRD paek의 background가 4.8V부터 줄어든 것으로 보아 전해질의 분해반응 및 부 반응이 시작되었다고 볼 수 있다. Fig.9은 Li(Ni1/3Mn1/3Co1/3)O2의 과충전 곡선 및 이에 관한 in-situ XRD data 이다. 그래프에서 세로줄로 표시된 지점은 충 전중에 세로 줄로 표시한 지점마다 X-ray diffraction측정이 완료된 지점이다. Fig.9에서 보여지는 과충전 curve를 보면 spinel 구조의 양극활물질 과충전 curve와는 다르게 충전 곡선에서 특정 부분에서 노이즈가 일어나지 않는다는 것을 알 수 있다. 그러나 과충전 curve에서 노이즈는 관찰 되지 않을뿐 in-situ XRD data를 보면 spinel 구조와 동일하게 4.8V이상에서 더 이상 peak의 shift 나 새로운 peak의 생성이 없는 것으로 보아 양극활물질의 반응은 더 이상 하 지 않는 다는 것을 알 수 있다. Fig.9을 통해 layered구조를 가지는 양극활물 질은 (003), (107)면 등의 peak이 충전 중 4.4V 까지는 왼쪽으로 shift 되었다가 이후 약 4.8V까지 다시 오른쪽으로 shift 되는 것을 볼 수 있다. 그에 반해

(101), (110)면 등은 4.8V까지 오른쪽으로만 shift 되는 것을 알 수 있다. 이는 layered구조에서 a=b축은 증가되었다가 줄어들며 c축은 4.8V까지 증가한다는 것을 알 수 있다.





Fig.8 in-situ XRD pattern and over-charge curve of LiMn₂O_{4.}



Fig.9 in-situ XRD pattern and over-charge curve of $Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$

4.1.2 LiMn₂O₄-Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ 합성체의 특성

과충전시 LiMn₂O₄-Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ 합성체의 특징은 LiMn₂O₄와 Li(Ni1/3Mn1/3Co1/3)O2의 각 양극활물질의 특징이 동시에 나타나는 것을 볼 수 있 었다. Fig.10은 7:3비율의 LiMn₂O₄와 Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ 합성체 과충전 곡선 및 그에 따른 in-situ XRD data를 나타 내었다. Fig.10의 충방전 곡선을 보면 4.8V에서 노이즈가 생긴 것을 볼 수 있는데 이는 spinel구조의 양극활물질이 과충전 했을 때 보이는 현상과 동일하였다. 또한 7:3비율로 mix된 양극활물질 은 in-situ XRD data에서 관찰 할 수 있듯이 spinel 구조의 peak intensity가 높 게 나타나는데 반해 lavered구조의 peak은 상대적으로 낮게 나타나는 경향이 있다. Fig.10.1은 spinel에서 볼 수 있는 (111)면 peak과 lavered구조에서 볼 수 있는 (003)면 peak을 자세히 나타내었다. Fig.10.1에서 보면 spinel 구조와 lavered구조는 서로 연관되지 않고 충전시 각각 움직인다는 것을 확인 할 수 있다. LiMn₂O₄-Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂의 3:7 합성체의 과충전 curve 및 그에 따른 in-situ XRD data는 Fig.11에 나타냈다. Fig.11에서의 과충전 curve는 spinel 구 조의 양극활물질이 30%포함 되어있지만 4.8V에서 노이즈가 보이지 않으며 layered구조의 과충전 curve와 같이 전압은 꾸준히 증가하는 것을 보여준다. in-situ XRD를 보면 spinel구조의 peak intensity 보다 layered 구조의 intensity 가 높게 나타나며 전압이 증가하고 있는 충전 curve와는 다르게 약4.8V에서 peak의 shift 및 새로운 peak의 생성은 없는 것으로 보아 더 이상 전류를 인 가하여도 양극활물질의 구조 변화 및 부피 변화는 없다고 볼 수 있다.





 $\label{eq:Fig.10.1} \begin{array}{cccc} \text{in-situ} & XRD & \text{pattern} & \text{and} & \text{over-charge} & \text{curve} & \text{of} \\ \text{Li} Mn_2 O_4 - Li (Ni_{1/3} Mn_{1/3} Co_{1/3}) O_2 & 7:3 & \text{composite}(2 \text{theta} & 15.5-21.5). \end{array}$



 $\label{eq:Fig.11} \begin{array}{cccc} \text{in-situ} & XRD & \text{pattern} & \text{and} & \text{over-charge} & \text{curve} & \text{of} \\ \text{Li}Mn_2O_4-\text{Li}(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O2 & 3:7 & \text{composite.} \end{array}$

4.2 과방전시 전기화학적 특성

4.2.1 LiMn2O4 및 Li(Ni1/3Mn1/3Co1/3)O2의 특성

단일 양극활물질의 과방전 실험은 1C의 빠른 방전속도로 1.5시간 방전시켰 다. LiMn₂O₄ 및 Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂의 과방전시 전기화학적 특성은 과충전시 peak의 shift를 제외하면 특별한 변화를 보이지 않던 것과는 달리 두 양극활물 질 모두 새로운 peak이 과방전시 생성 되는 것을 확인 할 수 있었다. Fig.12은 LiMn₂O₄의 방전 curve와 동시에 측정한 in-situ XRD data 이다. Fig.12를 보면 충전과는 반대로 주요 LiMn₂O₄ peak이 왼쪽으로 shift 되는 것을 볼 수있다. 또한 두 번째 변곡점이 있는 2V부근에서 Tetragonal상이 새로이 생기는 것을 관찰 할 수 있으며 Tetragonal상이 생긴 이후에는 LiMn₂O₄의 peak이 더 이상 shift되지 않는 것을 알 수 있다. 이는 방전중 리튬이온이 삽입(intercalation)이 Spinel상에서 Tetragonal상으로 부피팽창이 일어났다는 것을 알 수 있다. Fig.13은 Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂의 방전 curve이다. Fig.13에서 보여지는 방전 곡선 은 변곡점이 한번 존재한다. 방전시 in-situ XRD data를 보면 peak의 shift는 충전시의 역방향으로 진행되며 lavered구조의 Li(Ni1/3Mn1/3C01/3)O2에서 리튬이 온이 방전중에 삽입(intercalation)되기 시작하면 lavered구조에서 Trigonal구조 로 부피 팽창이 일어난다는 것을 보여 준다. Trigonal 구조가 생성되기 시작하 는 지점은 약 1V 부근으로 방전 곡선에서 변곡점이 끝나는 부분부터 Trigonal 이 생성되기 시작하며 이때부터는 layered구조의 peak 변화는 일어나지 않는 다.



Fig.12 in-situ XRD pattern and over-discharge curve of LiMn₂O_{4.}



Fig.13 in-situ XRD pattern and over-discharge curve of $Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$.

4.2.2 LiMn₂O₄-Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ 합성체의 특성

LiMn₂O₄-Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ 합성체의 경우 과충전 실험과 마찬가지로 spinel 구조와 layered구조의 함량에 따른 차이점을 규명하기 위하여 7:3과 3:7 비율 의 양극활물질을 만들어 실험 하였다. Fig.14에 나타낸 그림은 spinel구조의 양 극활물질과 layered구조의 양극활물질을 7:3비율로 합성하여 만든 합성체의 방 전 curve 및 이에 따른 in-situ XRD data이다. LiMn₂O₄와 Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂의 7:3비율로 만든 양극활물질 합성체의 경우 Fig.14의 in-situ XRD에서 보라색으 로 표시한 약 2V지점에서 spinel구조로 부터 tetragonal구조로의 변화가 일어 나기 시작 하며 약 1V지점에서는 layered구조에서 trigonal로 일부 상변화가 일어나는 것을 확인 할 수 있다. Fig.15은 LiMn₂O₄와 Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂의 3:7 비율 합성체의 방전 curve 및 in-situ XRD이다. 3:7 비율로 만들어진 양극활물 질 합성체의 경우도 7:3 비율로 만들어진 양극활물질과 동일하게 2V영역에서 tetragonal구조의 peak 생성이 있고 1V영역에서 trigonal생성을 볼 수 있다.





Fig.14 in-situ XRD pattern and over-discharge curve of LiMn2O4-Li(Ni1/3Mn1/3Co1/3)O2 7:3 composite.



Fig.15 in-situ XRD pattern and over-discharge curve of LiMn2O4-Li(Ni1/3Mn1/3Co1/3)O2 3:7 composite.

4.2.3 과방전에서의 격자상수 변화

과충전과는 반대로 과방전시 spinel구조에서 일부 tetragonal이 생기는 것을 관찰 할 수 있었고 lavered구조에서 일부 trigonal이 생성되는 것을 in-situ XRD를 통하여 확인 할 수 있었다. 과방전이 진행되는 동안 격자 부피 변화 및 격자상수의 변화를 알아보기 위하여 전압 변화에 따른 LiMn₂O₄의 spinel 구 조의 격자 상수 변화를 측정 해 보았다. 또한 spinel구조에서 tetragonal이 생 성된 이후 tetragonal상의 격자 상수변화도 동시에 측정 해보았다. Fig.16 은 LiMn₂O₄의 단일상일 때 방전중 spinel구조의 격자상수 변화를 나타내었다. 단 일구조에서의 spinel구조의 격자 상수는 약 8.14Å에서 시작하여 tetragonal이 생성되는 지점인 2V까지 8.22Å으로 점차 증가하여 2V이후에는 격자상수의 변화가 거의 없다는 것을 알 수 있으며 4V에서 1V까지 격자상수 폭변화는 0.1Å정도라는 것을 확인 할 수 있다. Fig.17은 LiMn₂O₄- Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ 7:3비율의 합성체에서 LiMn₂O₄의 격자상수 변화를 나타내었다. 7:3 비율의 합 성체에서는 tetragonal상이 2V영역에서 생기는데 반해 격자상수변화는 2V영역 이 되기전 약 3.8V에서 이미 격자상수의 변화는 거의 없어진다. 또한 4V에서 1V까지 격자상수 변화는 7.86Å에서 7.93Å정도로 변화폭이 0.07Å으로 LiMn₂O₄단일 양극활물질의 과방전에 비해 약 0.03Å작다는 것을 알 수 있다. Fig.18은 LiMn₂O₄-Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ 3:7비율의 합성체에서 LiMn₂O₄의 격자상 수 변화를 나타내었다. LiMn₂O₄의 비율이 30%로 가장 낮은 비율로 첨가되었을 때 격자상수변화는 거의 일어나지 않는 다는 것을 알 수 있다. 4V에서 1V까 지 격자상수 변화 폭은 7.95Å에서 7.96Å으로 0.01Å차이가 난다는 것을 확인 할 수 있다. 종합하면 LiMn₂O₄비율이 적어질수록 격자상수의 변화폭은 현저히 줄어든다는 것을 알 수 있다. 또한 spinel구조에서 tetragonal상이 생성되었을 때 tetragonal상의 격자상수변화를 측정해 보았다. Fig.19 및 Fig.20은 7:3 비율 과 3:7비율에서의 tetragonal 격자상수 변화를 전압영역별로 나누어 보여준다. Fig.19 및 Fig.20 tetragonal상의 격자상수는 생성 후 큰 변화 없이 일정하고 Fig.19 및 Fig.20의 in-situ XRD를 참고하였을 때 tetragonal상이 증가할 뿐 격 자상수의 변화는 없다는 것을 알 수 있다.



Fig.16 Over discharge LiMn₂O₄ lattice parameter of LiMn₂O₄.



 $\label{eq:Fig.17} \begin{array}{cccc} \text{Over} & \text{discharge} & \text{Li}Mn_2O_4 & \text{lattice} & \text{parameter} & \text{of} \\ \text{Li}Mn_2O_4 - \text{Li}(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co1/3)O_2 & 7:3 \ \text{composite.} \end{array}$



Fig.18 Over discharge LiMn_2O_4 lattice parameter of LiMn_2O_4-Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2 3:7 composite.



Fig.19 Over discharge Tetragonal lattice parameter of LiMn₂O_{4.}



4.3 과충전 및 과방전에서의 열적안정성 실험

4.3.1 4.8V 과충전상태의 열적안정성 실험

LiMn₂O₄-Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ 양극활물질에서 충전이 진행 됨에따라 리튞이 양 극으로부터 탈 리가 되고 양극활물질은 높은 에너지준위를 가지며 불안정한 상태가 된다. 과충전된 양극활물질을 열적으로 얼마나 안정한가를 알아보기 위해 Ar분위기에서 양극활물질과 도전재, 전해질을 같이 밀봉한다음 6시간동 안 600도로 가열하여 실험하였다. Fig.21은 LiMn₂O₄-Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ 7:3 합 성체로 4.8V로 충전된 전극을 Time-resolved XRD 측정법으로 측정한 data이 다. 7:3비율의 양극활물질 합성체의 경우 295℃에서 Mn₃O₄의 생성이 관찰되며 이때 산소분자의 탈리로 인해 안정성에 문제가 생긴다고 볼 수 있다. Fig.22은 LiMn2O4-Li(Ni1/3Mn1/3CO1/3)O2 3:7 합성체로 7:3비율의 양극활물질 합성체보다 온 영역이 낮은 275℃에서 Mn₃O₄의 생성을 확인 도 할 수 있어 Li(Ni1/3Mn1/3Co1/3)O2가 고온에서 LiMn2O4보다 과충전시 고온에서 불안정하다고 볼 수 있다.



Fig.21TimeresolvedX-raydiffractionofover-charged $LiMn_2O_4$ - $Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$ 7:3composite.



4.3.2 1V 과방전상태의 양극활물질 열적안정성 실험

과방전된 LiMn₂O₄-Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ 양극활물질 합성체는 in-situ XRD실험 결과와 마찬가지로 2V, 1V 영역에서 spinel구조와 layered구조가 각각 tetragonal과 trigonal상으로 변하는 것을 확인 할 수 있었다. 일반적으로 에너 지준위가 높은 과충전상태보다 에너지준위가 낮은 과방전상태의 물질이 더 안 정하다고 볼 수 있는데, 열적으로도 안정하지 알아보기 위하여 time-resolved XRD 6간동안 600℃가열로 측정법으로 측정 하였다. Fig.23은 LiMn₂O₄-Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ 7:3 합성체의 time-resolved XRD data이다. 1V영 역까지 과방전된 합성체는 LiMn₂O₄에서 과방전시 생성된 tetragonal peak이 나 타나며 trigonal peak또한 관찰할 수 있다. tetragonal peak은 약 218℃에서 사 라지기 시작하는데 이는 온도가 상승하면서 리튬이 과다 삽입된 구조에서 리 튬이 빠져나가 사라진다고 볼 수 있다. 또한 335℃에서 Mn₃O₄상이 생성되는데 이는 3LiMn₂O₄에서 3Li(s)+2Mn₃O₄+2O₂(g)로 산소분자가 탈리되면서 안정성의 문제를 야기 한다고 볼 수 있다. Fig.24은 LiMn₂O₄-Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ 3:7 합 성체의 time-resolved XRD data이다. 3:7합성체의 timeresolved XRD의 경우 7:3 합성체보다 높은 온도인 278℃에서 tetragonal의 peak이 사라지는 것을 볼 수 있는데 이는 trigonal이 열분해에 영향을 미쳐 tetragonal이 사라지는 것을 늦춰준다고 생각 할 수 있다. 또한 3:7 합성체에서 열분해 온도는 7:3 합성체 보다 좀더 빠르게 일어난다고 볼 수 있다. 300℃에서 Mn₃O₄의 상이 생성되며 500℃에서는 Co metal과 Ni metal이 생성된다는 것을 알 수 있다.



Fig.23TimeresolvedX-raydiffractionofover-discharged $LiMn_2O_4$ - $Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$ 7:3composite.



Fig.24TimeresolvedX-raydiffractionofover-disharged $LiMn_2O_4$ - $Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$ 3:7composite.

5. 결론

본 연구는 값이 싸고 cycle특성과 고효율의 양극활물질로 상용화에 성공하여 현재 전력저장장치 및 자동차분야에 쓰이고 있는 LiMn₂O₄와 Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ 및 그의 합성체인 LiMn₂O₄-Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂의 충-방전 실험과 과충전 과방전실험 그리고 in-situ XRD 실험 및 time resolved XRD 실 험을 진행하고 이를 분석 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

과충전 in-situ XRD에서 LiMn₂O₄는 이론용량보다 많은 전류를 인가하여 과충 전을 하였을 때 새로운 결정구조로의 변화는 보이지 않는다. 또한 4.8V에서 전해질층의 분해가 일어나 양극활물질과의 부반응을 일으켜 전기화학적 그래 프에서 노이즈를 보여준다. Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂의 경우 LiMn₂O₄와 마찬가지로 4.8V에서 전해질층의 분해가 일어나 더 이상 충전이 진행되지 않는 것을 알 수있다. LiMn₂O₄와 Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂는 두 양극활물질이 동일하게 4.8V 이후 로 peak의 shift가 일어나지 않는 것으로 보아 부피팽창은 더 이상 일어나지 않으며 가장 큰 차이는 전기화학 충전curve에서 4.8V이후에 노이즈의 유무로 정의 할 수 있다. LiMn₂O₄-Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂의 합성체의 경우 과충전에서도 각각 본래의 양극활물질 특징이 고르게 나타나며 peak의 변화가 없는 지점도 4.8V로 동일하다는 것을 알 수 있다.

과방전 in-situ XRD에서는 LiMn₂O₄가 2V이하로 과방전이 진행될시 spinel구조 에서 tetragonal구조로 상변화가 일부 일어난다는 것을 알 수 있다. 또한 tetragonal의 구조로 상변화가 일어나는 시점부터 spinel 구조의 peak shift는 더 이상 일어나지 않는다. Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂의 경우 1V에서 layered구조에서 trigonal구조로의 일부 상변화가 일어나며 LiMn₂O₄와 마찬가지로 trigonal상의 생성이 관찰되는 시점으로부터 layered의 peak shift가 일어나지 않은 다는 것 을 확인 할 수 있다. LiMn₂O₄-Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂의 합성체의 경우 에도 합성 비율에 상관없이 각각의 새로운 peak생성위치는 동일하며 더 이상 반응이 진 행하지 않는 구간도 동일하다는 것을 알 수 있다.

time resolved XRD실험에서 과충전된 LiMn₂O₄-Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂의 합성체의 경우 7:3으로 합성된 양극활물질이 335℃에서 Mn₃O₄의 변화가 관찰되며 3:7비 율로 합성된 양극활물질의 경우에는 278℃에서 Mn₃O₄로 일부 변화가 관찰 된 다. 이를 통해 spinel 구조의 LiMn₂O₄가 layered구조의 Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂보다 고온에서 더 안정적인 것을 확인 할 수 있으며 LiMn₂O₄의 합성비율이 높은 합 성체일수록 열적으로 더 안정하다. 과방전된 LiMn₂O₄-Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂합성 체의 경우 LiMn₂O₄의 과방전으로 생성된 tetragonal상이 Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂에 서 생성된 trigonal의 더 빨리 분해되어 Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂의 비율이 높을수록 tetragonal의 열분해 온도가 높아진다는 것을 알 수 있으며 layered구조가 과 방전시에도 열적으로 불안정하다는 것을 확인 할 수 있다.



참고문헌

[1] Z. Takehara and K. Kanamura, Electrochim. Acta 38, 1169 (1993)

[2] J. Desilvestro and O. Hass, J. Electrochem. Soc 137m 5C (1990)

[3] R Jasinski, in High Energy Battries, Plenum Press, New York (1997)

[4] C. A Vincent and B. Scrosati, in Modern Batteries, Arnold, London (1997)

[5] D. Linden and T. B. Reddy, Editors, Handbook of Batteries, 3rd ED.
McGraw-Hill, New York (2001)

[6] J. Barker, M.Y. Saidi, J. L. Swoyer, Electrochem. Solid-State Lett.,

[7] T. Nagaura and K. Tozawa, Prog. Batt. Solar cells, 9, 209 (1990)

[8] J.M. Tarascon, M. Armand, Nature 414(15) 359 (2001)

[9] D. A. Stevensa and J. R. Dahna, Journal of Electrochem. Soc 147, 1271 (2000)

[10] T. Nohma, H. Kurokawa, M. Uehara, M. Takahashi, K. Nishio, and

T. Saito, J. Power Sources, 54, 522 (1995)

[11] S. Yamada, M. Fujiwara and M. Kanda, J. Power Sources, 54, 316, (1995)

[12] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, Mater. Res. Bull., 15, 783 (1980)

[13] L. P. L. M. Rabou and A. Roskam, J. Power Sources, 54, 316(1995)

[14] B. B. Owens, W. H. Smyrl, and J. J. Xu, J. Power Sources, 81–82,150 (1999)

[15] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy and J. B. Goodenough, in Proc.

of the 37th Power Sources Conf., Cherry., Hill, NJ, 180 (1996)

[16] D. Aurbach, E. Zinigrad, H. Teller and P. Dan, J. Electrochem. Soc.1274-1279 (2000)

[17] A. J. Smith, S. R. Smith, T. Byrne, J. C. Burns, and J. R. Dahn. Journal of the Electrochem. Soc. 159, 1696 (2012)

[18] K. W. Nam, W. S. Yoon, H. J. Shin, K. Y. Chung, S. D. Choi, X. Q.

Yang, Journal of Power Sources, 192 652 (2009)

