Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 15, No. 2, 2012, 67-73
http://dx.doi.org/10.5229/JKES.2012.15.2.67

총 설

구형 스피넬계 $LiM_xMn_{2-x}O_4$ (M = Al, Mg, B) 양극소재의 입자치밀도와 전지성능간의 상관관계에 대한 연구

김경희 · 정태규 · 송준호 · 김영준*

전자부품연구원 차세대전지연구센터

(2011년 9월 19일 접수 : 2012년 3월 12일 채택)

Relationship between Particle Density and Electrochemical Properties of Spherical $LiMn_{2-x}M_xO_4$ (M = Al, Mg, B) Spinel Cathode Materials

Kyoung Hee Kim, Tae Gyu Jung, Jun Ho Song, and Young Jun Kim*

Advanced Batteries Research Center, Korea Electronic Technology Institute, Gyeonggi-do 463-816, Korea

(Received September 19, 2011 : Accepted March 12, 2012)

초 록

본 연구에서는 습식분쇄, 구형화 분무건조 및 열처리 공정을 통해 구형의 $LiMn_{2-x}M_xO_4$ (M = Al, Mg, B) 스피넬계 양극소재를 합성하고, 이의 전기화학적 성능을 평가하였다. MnO_2 (Tosoh, 91.94%), Li_2CO_3 (SQM, 97%), $MgCO_3$ (Aldrich, 99%), $Al(OH)_3$ (Aldrich, 99%) 및 B_2O_3 (Aldrich, 99%)를 원료로 사용하였으며, 분무건조공정에서 전구체의 구형화도 증가를 위해 PAAH 바인더를 첨가하였다. 200~500 nm 크기로 분쇄된 혼합 슬러리 용액으로부터 분무건조법을 통해 구형의 전구체를 제조하고, 이를 다양한 조건에서 열처리하여 최종 스피넬계 $LiMn_{2-x}M_xO_4$ (M = Al, Mg, B) 양극소재를 제조하였다. 제조된 구형의 $LiMn_{2-x}M_xO_4$ (M = Al, Mg, B) 양극재료는 이종원소 치환량, 특히 Boron 치환량에 따라 입자 표면 및 내부의 치밀도가 변화하는 것을 확인할 수 있었으며, 치밀도가 증가함에 따라 소재의 출력특성이 향상되었으며, 최적 조성의 양극소재는 상온 5 C 용량이 0.2 C 용량 대비 90% 이상이 됨을 확인하였다. 또한 표면의 치밀도도 증가함에 따라 60°C 고온 충방전 조건에서 수명특성이 향상되어 500회 사이클 이후에도 초기용량의 80% 이상을 유지하였다.

Abstract : Spherical lithium manganese oxide spinel, $LiMn_{2-x}M_xO_4$ (M = Al, Mg, B) prepared by wet-milling, spray-drying, and sintering process has been investigated as a cathode material for lithium ion batteries. As-prepared powders exhibit various surface morphologies and internal density in terms of boron (B) doping level. It is found that the dopant B drives the growth of the primary particle and minimizes the surface area of the powder. As a result, the dopant enhances the internal density of the particles. Electrochemical tests demonstrated that the capacity of the synthesized material at 5 C could be maintained up to 90% of that at 0.2 C. The cycle performance of the material showed that the initial capacity was retained up to 80% even after 500 cycles under the high temperature of 60°C.

Keywords : Li-ion battery, Cathode active material, Lithium manganese oxide spinel, Spray-drying, Rate-capability

*E-mail: yjkim@keti.re.kr

1. 서 론

이차전지기술은 현재의 에너지피라미드를 단숨에 변화시킬 수 있는 기술로서, 특히 온실 가스 저감을 위한 선진국의 환경규제가 강화되면서 환경친화적 신분야인 차세대이차전지에 대한 관심이 폭발적으로 증가하고 있다. 특히 휴대전화와 노트 PC와 같은 정보통신 기기, 전기 자동차 (Electric Vehicle, EV)나 하이브리드 자동차 (Hybrid Electric Vehicle, HEV)의 주전력원 또는 보조 전력원으로써 에너지 밀도가 높고 고성능을 발휘하면서도 안정적인 전원 공급이 가능한 리튬이차전지에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

리튬이차전지의 에너지를 발현하는 소재로서 특히 리튬이온이 가역적으로 삽입/방출되며, 전지전압이 3~4V로 높고, 기존의 이차전지에 비해 높은 에너지 밀도를 갖는 재료에 대한 연구가 다양하게 진행되어 왔으며, 그 중 가장 주목을 받고 있는 것이 Mn계의 리튬전이금속산화물이다. 다양한 Mn계 리튬전이금속산화물 중에서 삼차원의 스피넬 구조를 갖는 $LiMn_2O_4$는 만충전된 상태에서도 열분해 온도가 300ºC 이상으로, 열적 안정성이 매우 우수하다고 알려져 있으며, 특히 Mn의 풍부한 매장량으로 인해 원재료비가 저렴하며, 독성이 없다는 장점으로 인해 많은 연구가 진행되고 있다.[1-3)]

그러나 4V급 스피넬계$LiMn_2O_4$는 2상반응 (two-phase reaction)이 진행되는 전압구간에서 Jahn-teller distortion으로 인한 구조적 불안정, 충전상태에서의 양극표면과 전해질과의 부반응에 의해서 발생하는 망간용출 및 이로 인한 스피넬 격자 내의 산소결함에 의해 급격한 용량 감소가 발생된다고 알려져 있다.[4-6)] 이러한 문제점을 해결하기 위해 많은 연구자들에 의해서 $LiM_yMn_{2-y}O_4$ (M = Li, B, Al, Cr, Co, Ni)와 같이 Mn이온의 일부를 다른 금속이온으로 치환하여 용량감소를 억제하려는 연구가 진행되었다.[7-8)] 특히 그 중에서도 Boron을 이용하여 치환된 $LiB_{1/9}Mn_{17/9}O_4$의 경우에는 입자반경이 ~0.2 Å 인Boron이 16d 팔면체 자리에 위치하게 되어, 스피넬 구조가 좀 더 치밀하게 구성됨으로 인해 전기화학적 특성 향상이 가능하다는 것이 보고되었다.[9)]

따라서 본 연구에서는 $LiMn_2O_4$의 용량 감소 원인 중 하나로 알려진 전해질의 분해와 피막 형성, 이에 따른 전극의 분극 현상을 억제하기 위한 방안으로, 비표면적을 최소화시키기 위해 입자형상을 구형으로 제조하고, 우수한 출력특성을 발현하고자 일차입자의 고밀도화, 특히 내부치밀도를 95% 이상으로 제조하였다. 원료의 균일혼합 및 형상의 구형화를 위해 습식분쇄공정 (Wet-milling method) 및 분무건조공정 (Spray drying method)을 적용하였으며, 이렇게 합성된

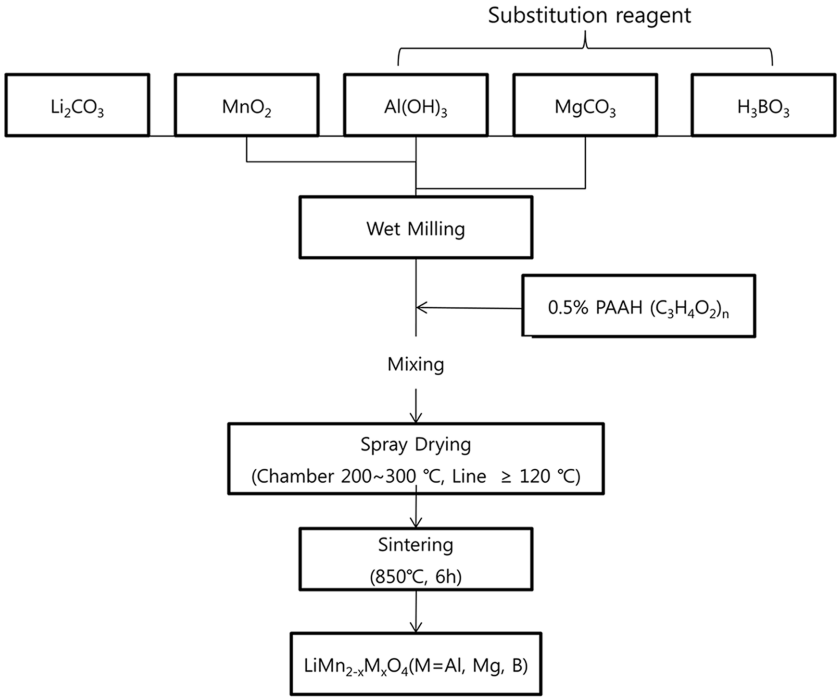

Fig. 1. Schematic diagram for synthesis of spherical lithium manganese oxide spinel, $LiMn_{2-x}M_xO_4$ (M = Al, Mg, B).

$LiM_yMn_{2-y}O_4$ (M = Al, Mg, B)을 분석하여 Boron의 치환량에 따른 양극활물질의 상온 출력특성 및 고온 수명특성의 차이를 고찰하고, 주사전자현미경과 입자단면제조기를 이용하여 $LiM_yMn_{2-y}O_4$ (M = Al, Mg, B)의 Boron 치환량에 따른 입자형상, 비표면적, 특히 내부형상을 비교하여 전지특성 향상에 대한 근거를 제시하였다.

2. 실 험

구형의 $LiM_yMn_{2-y}O_4$ (M = Al, Mg, B)를 제조하기 위해서, Li, Mn, Al, Mg 및 Boron의 출발 물질로는 Li_2CO_3 (L&F 99.3%), MnO_2 (Tosho 91.94%), $Al(OH)_3$ (Aldrich 92%), $MgCO_3{\cdot}Mg(OH)_2{\cdot}5H_2O$ (Aldrich)과 H_3BO_3 (Aldrich 99.999%)이 각각 사용되었다. Li : Mn : Mg : Al 의 몰비가 1.12 : 1.88 : 0.06 : 0.06이 되도록 계량하고, 이것에 Boron 몰비가 각각 0.00, 0.007, 0.015, 0.030가 되도록 붕산수용액을 첨가하여, 고형분 40%가 되도록 한 후 습식 분쇄기 (NETZSCH, MiniCer)를 사용하여 평균 입자의 크기가 200~500 nm가 되도록 분쇄하였다. 이후 PAAH (Poly(arcrylic acid), Mw = 450,000)를 총 원료 무게의 0.5%가 되도록 증류수에 잘 녹여 분쇄한 슬러리에 첨가 후, 슬러리의 총 고형분이 27%가 되도록 증류수를 추가하였다. 고형분을 27%로 만든 슬러리를 분무건조기 (Dongjin, DJE-003R)를 사용하여 열풍분무건조방식으로 건조하였으며, 그 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 건조조건은 내부온도를 120°C 유지하기 위해 열풍 입구온도를 200~300°C, 출구온도는 120°C로 하였으며, 분무조건은 공기압이 1.5 bar, 유량 5.6 MPa이 되도록 하여 진행하였다.

이렇게 제조된 구형 전구체를 공기분위기에서 관상전기로를 이용하여 850°C, 6시간 동안 열처리하여, 전형적인 스피넬 구조를 가지는 $LiM_yMn_{2-y}O_4$ (M = Al, Mg, B) 양극활물질을 합성하였다. 합성된 $LiM_yMn_{2-y}O_4$ (M = Al, Mg, B) 양극재료의 결정구조는 X선 회절분석기 (XRD, PANalytical, 7602EA ALMELO)를 이용해 분석하였으며, 일차입자 형상 및 구형화도 확인을 위해 FE-SEM (JEOL, JSEM-7000F) 분석을 수행하였다. 특히 구형입자의 공극률 및 내부형상 확인을 위해서는 BET (Micromeritics, Tristar II 3020)를 이용하여 비표면적을 측정하고 cross-sectional polisher (JEOL, SM-09010)를 이용하여 구형입자의 단면을 제조하여 분석하였다.

제조한 활물질에 도전제로 Super-P, 바인더로 PVDF (Kynar, KF-1100)를 95 : 2 : 3의 무게비로 정

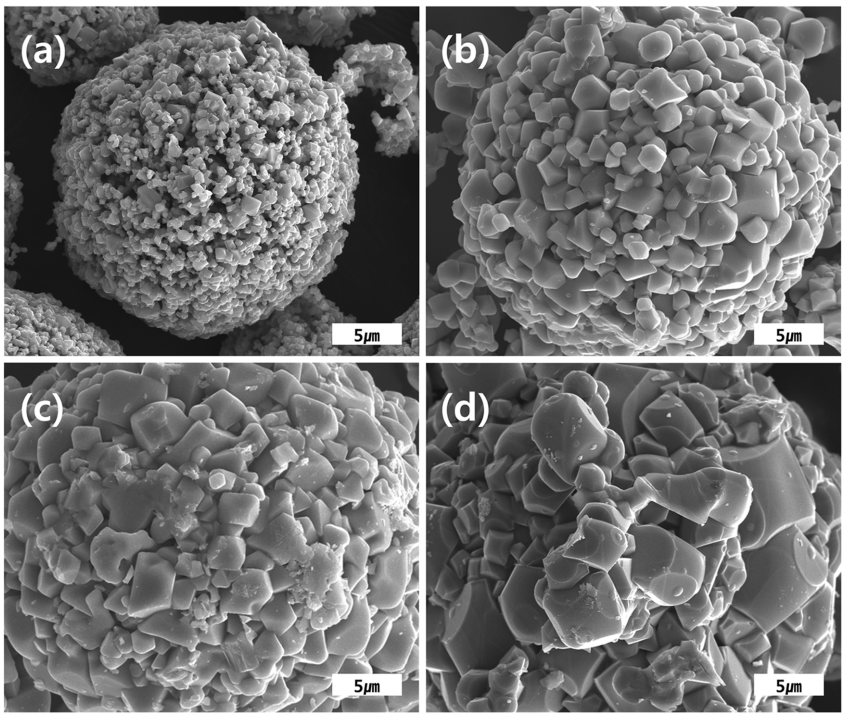

Fig. 2. Morphology of spherical lithium manganese oxide spinel, $Li_{1.12}Mn_{1.88}Al_{0.06}Mg_{0.06}B_xO_4$ at various amounts of B substitution; (a) 0.00, (b) 0.007, (c) 0.015, (d) 0.030.

량한 후, NMP (1-methyl-2-pyrrolidinone, Aldrich)를 분산매로 사용하여 homogenizer로 슬러리를 제조하였다. 이를 Al-foil에 film coater를 이용하여 70~80 μm 정도의 두께로 도포한 후, 120°C에서 진공 건조시켜 양극 극판을 제조하였다. 이렇게 제조한 극판을 roll press를 이용하여 50~55 μm 정도의 두께로 압착한 후, 지름 1.2 cm의 punch를 사용하여 천공한 후, 이를 양극으로 사용하였다. 음극으로 Li foil을, 전해질로는 1.0 M $LiPF_6$를 포함하고 있는 EC (ethylene carbonate) + DMC (dimethyl carbonate) (1:1 v/o)를, 분리막으로는 PE계 분리막을 사용하였으며, coin-cell (CR2032) 형태의 2전극 셀을 수분이 제어된 드라이룸에서 제조하였다. 전기화학테스트는 정전류정전압 조건 (constant Current Constant Voltage)으로 3.0~4.3 V (V *vs.* Li/Li^+) 범위에서 수행하였다. 또한 실제 전지시스템에서의 고온수명특성 평가를 위해 상기의 전극을 양극으로 하고, 천연흑연 개질품을 음극으로 하여 양극에 대한 음극의 용량비가 1.1로 하여 3450 크기의 파우치 full cell을 제조하고, 60°C, 3.0~4.3 V (V *vs.* Li/Li^+) 조건에서 전기화학 실험을 수행하였다.

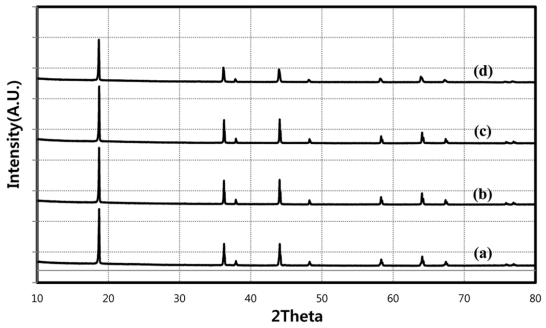

Fig. 3. XRD patterns of spherical lithium manganese oxide spinel, $Li_{1.12}Mn_{1.88}Al_{0.06}Mg_{0.06}B_xO_4$ powders obtained by spray drying; (a) 0.00, (b) 0.007, (c) 0.015, (d) 0.030.

3. 결과 및 고찰

습식분쇄 및 분무건조법으로 얻어진 전구체와 이를 열처리하여 얻어진 양극소재인 $Li_{1.12}Mn_{1.88}Al_{0.06}Mg_{0.06}B_xO_4$ (x = 0.00, 0.007, 0.015, 0.030)의 Boron 치환량에 따른 표면 상태 변화를 비교하여 Fig. 2에 도시하였다. $Li_{1.12}Mn_{1.88}Al_{0.06}Mg_{0.06}B_xO_4$ (x=0.00, 0.007, 0.015, 0.030) 양극소재는 전구체와 마찬가지로 구형을 유지하고 있으며, 평균 입경 15~20 μm 크기를 갖는 이차입자로 존재함을 확인할 수 있다. 그러나 Boron이 치환되지 않은 Fig. 2(a)의 경우에는 일차입자크기가 1 μm 미만으로 관찰된 반면, Boron이 치환된

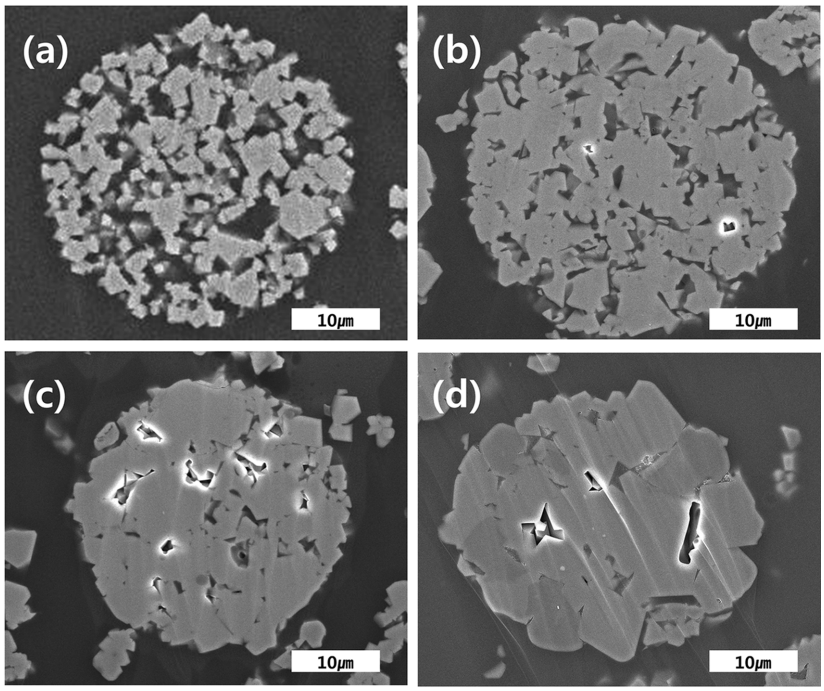

Fig. 4. Cross-sectional images of spherical lithium manganese spinel, $Li_{1.12}Mn_{1.88}Al_{0.06}Mg_{0.06}B_xO_4$ particles at various amounts of B substitution; (a) 0.00, (b) 0.007, (c) 0.015, (d) 0.030.

Fig. 2(b)~2(d)는 일차입자가 1 μm 이상의 크기를 가지고 있다. 분무건조법에 의해 합성된 $Li_{1.12}Mn_{1.88}Al_{0.06}Mg_{0.06}B_xO_4$(x = 0.00, 0.007, 0.015, 0.030) 분말들은 *Fd3m* 공간 그룹을 갖는 단일상의 스피넬 구조가 잘 형성된 것을 Fig. 3에서 보여준다. Al, Mg, B의 도핑에 무관하게 순수한 스피넬 구조가 형성된 결과로 보아, Al^{3+}, Mg^{2+}, B^{3+} 이온이 Mn 자리인 16d octagedral 자리에 잘 치환된 것을 알 수 있다. 비표면적을 측정한 결과 Fig. 2(a)의 경우에는 0.23 m^2/g으로 측정된 것에 비해 Fig. 2(b), (c), (d)의 경우에는 각각 0.25 m^2/g, 0.22 m^2/g, 0.14 m^2/g으로 Boron 치환량이 증가함에 따라 낮아짐을 알 수 있다. 스피넬계 리튬망간산화물 양극소재는 고온 또는 고전압 충전조건에서 전해액과의 부반응으로 인한 망간용출의 문제가 있다고 알려져 있는데, Boron 치환을 통해 전해액과의 부반응을 일으킬 수 있는 면적을 줄일 수 있음을 확인하였다.

$Li_{1.12}Mn_{1.88}Al_{0.06}Mg_{0.06}B_xO_4$ (x = 0.00, 0.007, 0.015, 0.030) 구형 이차입자 내부의 형상을 확인하기 위해서 단면제조장치를 이용하여 입자의 단면을 제조하였으며, 이렇게 제조된 단면의 형상을 전자현미경을 이용하여 분석하고, 이를 Fig. 4에 나타내었다. Boron이 치환되지 않은 Fig. 4(a)의 경우 양극재료의 내부는 다수의 기공들이 전체적으로 분포하고 있음을 볼 수 있는데, 이러한 내부의 기공은 리튬이온의 구조내의 확산을 방해할 뿐만 아니라, 소재의 밀도가 낮아짐으로 인해 부피당 에너지밀도의 감소를 가져오기 때문에 바람직하지 않다. Fig. 4(b)~(d)의 경우에는 Boron 치환량이 증가함에 따라 입자성장이 촉진되어 내부의 기공은 줄어듦을 확인할 수 있었으며, 이로 인해 이차입자 내부에서 리튬이온의 이동이 용이하게 될 것으로 기대된다.

Fig. 5, 6는 $Li_{1.12}Mn_{1.88}Al_{0.06}Mg_{0.06}B_xO_4$ (x = 0.00, 0.007, 0.015, 0.030) 구형 양극소재로 제조한 코인셀의 충/방전곡선을 도시한 것이다. 이중에서 Fig. 5는 초기 한 사이클을 전극의 안정화를 위하여 0.1C 조건에서 충방전하고, 2번째 사이클부터는 0.2C, 0.5C, 1C, 2C, 5C 조건으로 충방전을 수행하여 각각의 출력용량을 비교한 그래프이다. Fig. 6에서 확인할 수 있듯이 B = 0.00, 0.030의 경우는 5C에서의 방전용량이 0.2C에서의 방전용량 대비 각각 81, 86%를 유지한 반면, B = 0.07, 0.015의 경우는 각각 92, 91%를 유지하고 있다. 즉 Boron로 일정량 치환한 경우 출력특성이 향상됨을 확인할 수 있다. 그러나 Boron = 0.030로 증가하게 되면 출력용량이 다시 줄어들게 되는데, 이는 Boron이 일정량 이상 초과하는 경우에는 과다한 일차입자의 성장으로 인해 비표면적이 줄었기 때문에 5C에서의 방전용량이 감소하는 것으로 판단된다.

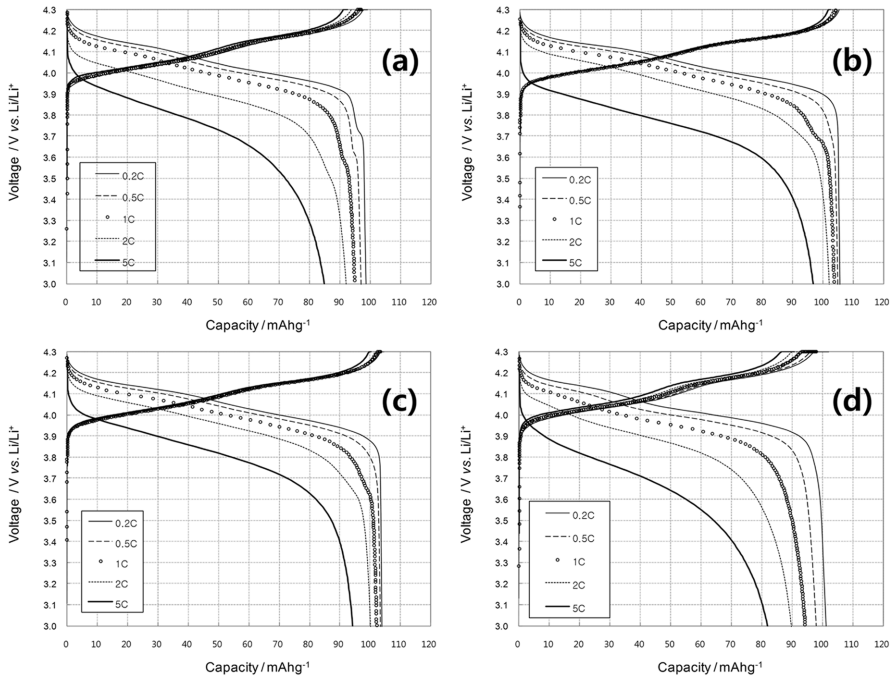

Fig. 5. Voltage profiles for spherical lithium manganese spinel, $Li_{1.12}Mn_{1.88}Al_{0.06}Mg_{0.06}B_xO_4$ cathode at different charge/discharge rate. The amount of B substitution is (a) 0.00, (b) 0.007, (c) 0.015, (d) 0.030.

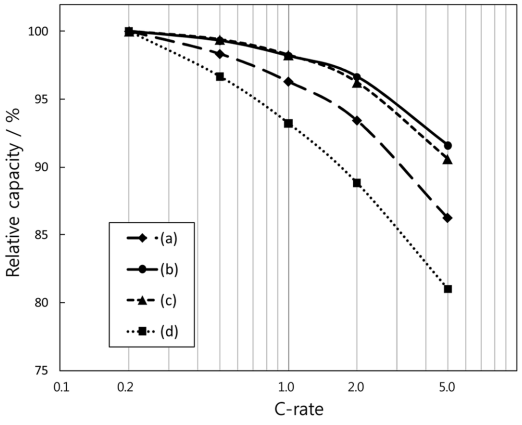

Fig. 6. Rate capability for spherical lithium manganese spinel, $Li_{1.12}Mn_{1.88}Al_{0.06}Mg_{0.06}B_xO_4$ cathode at room temperature. The amount of B substitution is (a) 0.00, (b) 0.007, (c) 0.015, (d) 0.030.

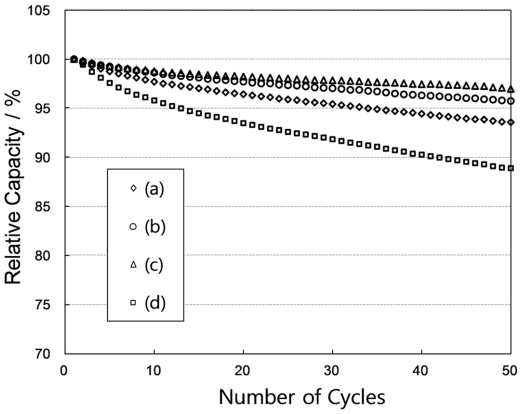

Fig. 7. Cycle performance for spherical lithium manganese spinel, $Li_{1.12}Mn_{1.88}Al_{0.06}Mg_{0.06}B_xO_4$ cathode at the high temperature of 60°C. The amount of B substitution is (a) 0.00, (b) 0.007, (c) 0.015, (d) 0.030.

Boron 함량에 따른 $Li_{1.12}Mn_{1.88}Al_{0.06}Mg_{0.06}B_xO_4$ (x = 0.00, 0.007, 0.015, 0.030) 양극으로 제조한 코인셀을 가지고, 60°C에서 고온 충/방전 실험을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 도시하였다. 첫 번째 cycle은 0.1C으로 하고, 두 번째 cycle부터는 1C로 충/방전 실험을 실시하였다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 Boron이 치환되지 않은 (a)의 경우는 1C에서 50회 충/방전 이후 94%의 성능을 유지했지만 x = 0.007, 0.015을 치환한 시료의 경우는 모두 96% 이상의 성능을 유지하여 용량이 2~3% 정도 증가하였다. 특히 x = 0.015 치환된 양극재의 경우 60°의 고온 충/방전에서 50 cycle 이후에도 초기용량의 97% 이상을 유지하고 있다. Fig. 2, 4의 SEM 이미지에서 확인한 바와 같이 Boron이 치환된 경우에는 양극소재의 일차입자가 커지고 치밀도는 높아지며, 표면적이 작아져 고온에서도 상대적으로 매우 안정적으로 수명을 유지할 수 있다. 그러나 x = 0.030이 치환된 경우에는 90% 이하의 심한 용량 감소율을 보이고 있는데, 이는 Boron의 치환량이 과도하게 높아지게 되면 응집 현상이 발생하여 일차입자가 과다하게 커지고, 이로 인해 구조내의 산소결함이 증가하여, 고온에서의 수명열화를 초래하는 것으로 판단된다. 따라서 양극소재의 산소결함의 정도를 확인하기 위해서 스피넬계 리튬망간산화물에 산소

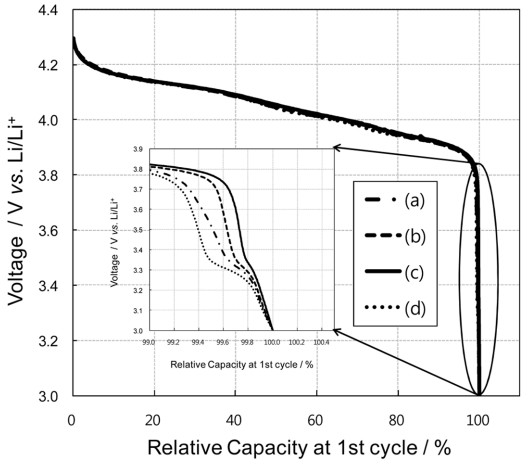

Fig. 8. Discharge curves for spherical lithium manganese spinel, $Li_{1.12}Mn_{1.88}Al_{0.06}Mg_{0.06}B_xO_4$ cathode at the high temperature of 60 °C. The amount of B substitution is (a) 0.00, (b) 0.007, (c) 0.015, (d) 0.030.

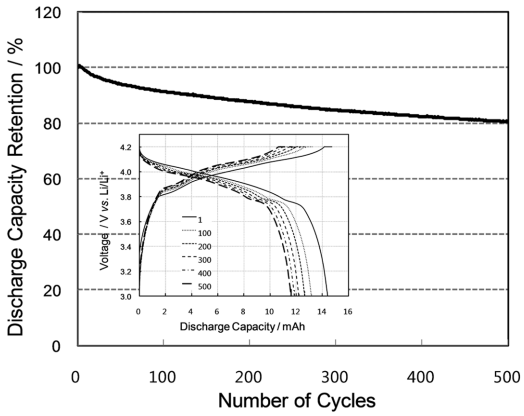

Fig. 9. Cycle performance for optimized spherical lithium manganese spinel, $Li_{1.12}Mn_{1.88}Al_{0.06}Mg_{0.06}B_xO_4$ cathode with a full cell configuration at the high temperature of 60°C.

결함이 존재하는 경우에 나타나는 것으로 알려져 있는 전기화학적 Mn^{3+} 반응인 3.3 V (V *vs.* Li/Li^+) plateau의 존재 여부를 Boron 함량에 따라 비교하여 Fig. 8에 나타내었다.[10)]

리튬이차전지의 양극재료의 경우에는 충/방전 사이클이 진행되는 동안 리튬의 삽입/탈리 과정 동안에 발생하는 부피변화로 인하여 전극활물질 내에 상전이와 구조결함이 발생한다. 이러한 상전이는 양극활물질의 응력을 완화시켜주며 리튬이차전지의 용량감소에 영향을 미친다. $LiMn_2O_4$ 양극활물질의 용량 감소 원인으로는 Jahn-Teller distortion에 의한 부분적인 구조의 손상, $LiMn_2O_4$의 Mn^{3+}이온의 전해질에 용해, 전해질의 산화 등이 발생하는 것으로 알려져 있다.[4-6)] 이의 개선을 위해서 Al, Mg 치환을 통해 구조적인 안정화를 모색하였으며, 소량의 B 치환을 통해서 내부 치밀도 개선 및 비표면적 감소를 시도하였다. Boron이 일정량 치환되면 일차입자의 성장과 내부치밀도 증가로 인하여 방전될 때에 전극 표면의 Mn 이온 불균형화 반응(disproportionation, $2Mn^{3+} = Mn^{2+} + Mn^{4+}$)을 줄일 수 있게 되어, 고온에서의 망간용출도 효과적으로 억제할 수 있다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 Boron이 $0.007 \le x \le 0.015$ 수준으로 치환된 경우에는 산소결함으로 인한 반응으로 알려진 3.3 V (V *vs.* Li/Li^+) 영역에서의 전압평탄화 거동이 현저히 줄어들었음을 확인할 수 있었으며, 다만 일정량 이상 과다 치환된 경우에는 다시 산소결함이 증가하여 고온수명이 열화됨을 확인할 수 있다.

이러한 실험 결과에 따라 최적으로 제어된 구형의 $Li_{1.12}Mn_{1.88}Al_{0.06}Mg_{0.06}B_{0.015}O_4$의 양극재료를 이용하여 60°C에서 full cell 고온 수명을 측정하여 이를 Fig. 9에 나타내었다. 최적 설계된 스피넬계 리튬망간산화물 양극소재는 60°C에서 500회의 충/방전 사이클이 진행된 이후에도 초기용량의 80% 를 유지하는 우수한 수명특성을 발현하였다.

4. 결 론

$Li_{1.12}Mn_{1.88}Al_{0.06}Mg_{0.06}B_xO_4$ (x = 0.00, 0.007, 0.015, 0.030) 양극소재를 습식분쇄공정 및 분무건조공정을 통해 15~20 μm 크기를 갖는 구형으로 제조하여, 그의 전기화학적 특성을 관찰하였다. 스피넬계 $LiMn_2O_4$의 특성을 향상시키기 위해 Al, Mg를 치환하였으며, 추가적으로 입자크기, 비표면적 및 치밀도 제어를 위해 Boron를 혼합하여 고상법을 통해 합성하였다.

Boron의 치환량이 증가됨에 따라 비표면적의 감소와 일차입자의 크기가 증가할 뿐만 아니라 내부치밀도도 향상됨을 확인하였고, 실험조건 중 x = 0.015에서 가장 우수한 전기화학적 특성을 보여 주었다. $Li_{1.12}Mn_{1.88}Al_{0.06}Mg_{0.06}B_{0.015}O_4$인 경우 일차입자가 성장하여 비표면적이 감소하고 내부치밀도가 증가하는 형태를 보여주고 있어 0.2C 용량 대비 90% 이상의 향상된 고출력특성과 60°C 고온 500회 사이클 이후에도 초기용량의 80% 이상을 유지하는 우수한 고온수명특성을 발현하였다. 구형화된 $Li_{1.12}Mn_{1.88}Al_{0.06}Mg_{0.06}B_{0.015}O_4$ 양극재료는 60°C 고온에서의 수명특성도 우수하여 고출력 및 고안정성을 요구하는 리튬이차전지 분야에 적합한 저가형 양극소재를 제공할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부에서 지원하는 산학연 공동연구기반구축사업의 하나인 “차세대전지 이노베이션센터” 과제로 수행되었습니다.

참고문헌

1. J. Desilvestro and O. Haas, ‘Metal Oxide Cathode Materials for Electrochemical Energy Storage: A Review’, *J. Electrochem. Soc.,* **137**, 5C (1990).
2. S. Megahed and B. Scrosati, ‘Lithium-ion rechargeable batteries’, *J. Power Sources,* **51**, 79 (1994).
3. C. Sigala, D. Guyomard, A. Vebaere, Y. Piffard, and M. Tourmous, ‘Positive electrode materials with high operating voltage for lithium batteries: $LiCr_yMn_{2-y}O_4$ ($0 \le y \le 1$)’, *Solid State Ionics*, **81**, 167 (1995).
4. Y. Gao and J. R. Dahn, ‘Correlation between the growth of the 3.3 V discharge plateau and capacity fading in $Li_{1+x}Mn_{2x}O_4$ materials’, *Solid State Ionics*, **84**, 33 (1996).
5. Y. Gao and J. R. Dahn, ‘Synthesis and Characterization of $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ for Li-Ion Battery Applications’, *J. Electrochem. Soc.,* **143**, 100 (1996).
6. Y. Xia and M. Yoshio, ‘An Investigation of Lithium Ion Insertion into Spinel Structure Li-Mn-O Compounds’, *J. Electrochem. Soc.,* **143**, 825 (1996).
7. G. H. Li, H. Ikuta, and T. Uchida, ‘The Spinel Phases $LiM_yMn_{2-y}O_4$ (M = Co, Cr, Ni) as the Cathode for Rechargeable Lithium Batteries’, *J. Electrochem. Soc*., **143**, 178 (1996).
8. S. T. Myung, S. Komaba, and N. Kumagai, ‘Enhanced Structural Stability and Cyclability of Al-Doped $LiMn_2O_4$ Spinel Synthesized by the Emulsion Drying Method’, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A482 (2001).
9. A. Veluchamy, H. Ikuta, and M. Wakihara, ‘Boron-substituted manganese spinel oxide cathode for lithium ion battery’, *Solid State Ionics*, **143**, 161 (2001).
10. Y. Xia, Q. Zhang, H. Wag, H. Nakamura, H. Noguchi, and M. yoshio, ‘Improved cycling performance of oxygen-stoichiometric spinel $Li_{1+x}Al_yMn_{2-x-y}O_{4+\delta}$ at elevated temperature’, *Electrochimica Acta*, **52**, 4708 (2007).