

## 리튬 2차전지용 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 양극의 충·방전 특성

한태희, 임성훈, 조동언, 최명호, 강형곤, 한병성  
전북대학교 전기공학과

### Charge · discharge characteristics of cathode for Li rechargeable batteries

Tae-Hee Han, Sung-Hun Lim, Dong-Eon Cho, Myung-Ho Choi,  
Hyeong-Gon Kang, Byung-Sung Han

Dept. of Electrical Eng. Chon Buk National University

#### (Abstract)

The spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> has been synthesized by solid-state reaction. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> which includes a mix Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> or LiNO<sub>3</sub> and MnO<sub>2</sub> prepared by prelim heating at 350°C for 24hr. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fired at temp range from 600°C to 800°C for 48hr. The structure a electrochemical characteristics of spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> wh fabricated by changing sintering condition from st materials are investigated.

The spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared by the mixture of L CMD at 800°C for 48hr showed an initial charge ca of 146mAh/g. The spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared by the m of LiNO<sub>3</sub>/CMD at 600~800°C for 48hr stabilized ch discharge capacity after 50th cycles.

#### 1. 서 론

최근에 노트북, 캠코더, 이동 통신용 전자 기기등이 소형 경량화 되어지고 이들 전원도 소형 및 고 에너지 밀도를 요구하고 있다. 리튬 2차전지는 고전압, 고 에너지밀도, 우수한 방전특성, 폭넓은 작동 온도등의 우수한 장점을 가지고 있어 휴대용 전자기기의 전원으로 이용이 가능하며 차세대 전기 자동차용 전원으로 적합하다. 리튬 2차전지는 Ni/Cd전지나 납축전지에 비해 공칭 전압이 3.0V~4.5V로 높은 전위를 가지며, 에너지 밀도가 2배 이상의 장점을 가지고 있다. 그러나, 음극으로 리튬 금속을 사용할 경우 충·방전시 표면에 리튬이 침상형태(dendrite)로 성장하여 전지의 수명을 단축시키는 단점을 가지고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 리튬 금속대신 리튬 합금이나 탄소를 음극물질로 사용하고 있다.

리튬 2차전지에 사용되고 있는 양극재료로는 LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>와 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>등을 주로 사용하고 있다. [1-6] 양극 물질로 사용하고 있는 LiCoO<sub>2</sub>는 코발트가 망간에 비해 가격이 10배 정도로 고가의 물질이고 LiNiO<sub>2</sub>는 제조공정이 어렵고 온에서 제조시 리튬 부족현상이 나타나기 쉽다. 따라서 대부분 관련자들은 가격이 저렴하고 제조공정이 비교적 용이한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 병행하여 연구를 수행하고 있다.

본 연구에서는 고전압, 고 에너지밀도를 갖는 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 충·방전 특성을 향상시키기 위해 출발 물질을 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub>와 이산화망간(CMD)을 혼합한 다음 공기중에서 열처리 온도를 600~800°C까지 변화시키면서 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 결정구조 및 전기 화학적 특성을 조사하였다.

#### 2. 실험방법

본 연구에서 사용한 양극 활물질은 LiNO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(Aldri)와 CMD(WSLi, Sedema)를 출발물질로 하여 고상 반응법로 제조하였다. 리튬염과 CMD를 1:2(Li:Mn)의 비율로 정

히 평량한 후 분쇄, 혼합하였다. 이 시료를 62 $\mu$ m 이하까지 sieving한 다음 350°C의 공기 중에서 24시간 동안 소결하 합성하였다. 합성한 시료는 막자사발을 이용하여 재분쇄한 후 공기 분위기에서 열처리시간을 48시간으로 고정하고 600~800°C까지 열처리 온도를 변화하여 스피넬 구조인 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 제조하였다.

양극의 제조는 열처리 온도를 변화시켜 제조한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 84wt%, 도전재로는 Denka Black을 10wt% 그리고 바인더로 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)용매에 PVDF(polyvi dene fluoride)가 6%가 녹은 용액을 비이커에 넣은 다음 서 혼합하여 slurry가 균질하게 혼합되도록 잘 저어준다. 그리고 아세톤으로 세척한 Al foil(두께 25 $\mu$ m)에 균일하게 도포한 다음 dryer로 건조한 후 250°C의 진공 oven내에서 30시간 정 건조 후 로울러를 사용하여 250 $\mu$ m정도로 압연하여 극판을 제조하였다. 이 극판을 1.5cm x 1.8cm로 절단하여 3mm인 나뭇을 spot용접하여 양극을 제조하였다.

음극은 Li금속과 MCMB제일의 탄소를 사용하였으며 NMP (N-methylpyrrolidone)용매에 PVDF(polyvinylidene flu 가 6wt% 녹은 용액을 binder를 사용하여 slurry를 만든 Cu foil에 도포하고 건조 한 다음 1.5cm x 1.8cm로 절단하 나뭇을 spot 용접하여 음극을 제조하였다.

1MPPF<sub>6</sub>/EC:DEC(1:1)로 혼합된 용액을 전해액으로 사용 고 전극의 tab부분에 단락을 막기 위하여 microporous pol propylene(Celgard 2500)을 열용착시켜 separator로 사용 다.

열처리 조건을 변화하여 제조한 시료의 결정구조의 변화는 X-선 회절 분석기를 사용하였다. 이때 주사범위는 10<sup>0</sup>~80<sup>0</sup>까 지였고 주사속도는 4 °/mn이었다. 전기 화학적 특성 실험은 potentiostat/galvanostat(EG&G, model 273)로 1.8V 영역에서 산화환원 순환특성을 측정하였다. Maccor 충방전 시험기를 이용하여 3.0V~4.2V범위에서 0.9mV/s의 scan 로 측정하여 cycle 수명에 따른 충·방전 용량값을 비교하였 다.

#### 3. 결과 및 고찰

리튬염인 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 이산화망간(MnO<sub>2</sub>)을 열처리 조건에 하여 변화하였을 때의 X-선 회절 피크를 그림 1에 나타냈다. X-선 회절 피크를 비교하기 위해 JCPDS (#35-782) car 이 사용하였다. 열처리 조건에 의하여 제조한 시료의 X-선 회절 피크들이 전 구간에 비교 피크와 잘 일치하며 열처리 후 반응이 잘 이루어진 것을 알 수 있다. 이 화합물의 X-선 회 절 피크를 분석해 볼 때 Fd3m구조를 가지며 스피넬 형태의 cubic 결정구조 형태인 것을 확인할 수 있다. Barke Momchilov, Tsang등도 같은 X-선 회절 피크를 나타내고 있 다. [7-9] 그림 1에서 열처리 온도를 상승하였을 경우 X-선 회절 피크의 강도(intensity)가 증가하는 경향을 나타내었다.

표 1은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 CMD를 합성한 경우이다. 열처리 온도

증가할수록 격자상수 값이 상승하였으며 750°C에서 8.2559로 가장 높은 값을 나타내고 있으며 800°C에서 8.2385A로 소하고 있다. 반면 LiNO<sub>3</sub>와 CMD로 합성한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 경 600°C에서 격자상수 값이 8.2559A을 나타내고 있으며 70 이후 열처리 온도가 증가하여도 격자상수 값은 8.2385A로 일정한 값을 나타내고 있다.

그림 2는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 CMD로부터 800°C에서 24시간 열처리 여 제조한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 순환 전압전류(cyclic voltamogram)

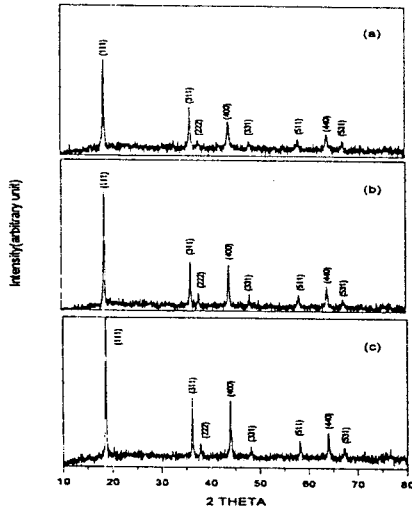


Fig. 1. 열처리 조건에 의해 제조한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 X-선 회절 패턴.

(a) 600°C (b) 700°C (c) 800°C

표 1. 열처리조건에 의하여 제조한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 (111)면에 대 격자 상수 값

LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	600°C		700°C		750°C		800°C	
	d	a(Å)	d	a(Å)	d	a(Å)	d	a(Å)
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -CMD	4.746	8.247	4.756	8.238	4.766	8.255	4.756	8.238
LiNO <sub>3</sub> +CMD	4.766	8.255	4.756	8.238	4.756	8.238	4.756	8.238

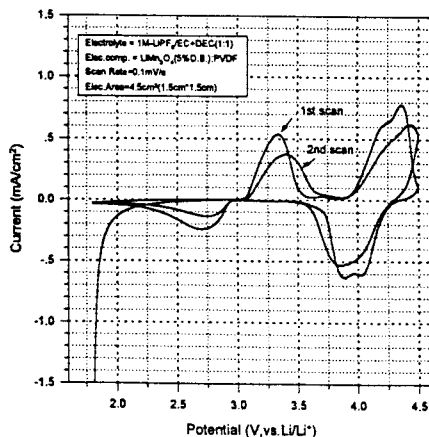


Fig. 2. 열처리의해 제조한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 순환 전압전류 곡선

곡선을 나타내었다. scan 비율은 0.1mV/s이며 전압범위 1.8V~4.5V범위에서 측정하였다. 3.3V에서의 첫 번째 피크 octahedral 면으로부터 리튬의 추출이며 4.0V~4.5V사이의 step process는 tetrahedral 면으로부터 리튬의 추출임을 수 있다. 또한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 Li<sup>+</sup>이온의 충전 삽입/탈삽입이 여 단계에서 전기화학적 반응으로 일어나고 있으며 가역적인 반응이 이루어지고 있다.

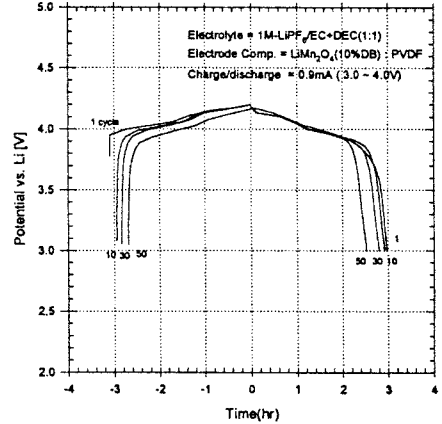


Fig. 3. 600°C에서 48시간동안 열처리하여 제조한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 정전류 충·방전 특성

그림 3은 LiNO<sub>3</sub>와 CMD의 혼합물로부터 600°C에서 48시간 동안 열처리하였을 경우 충·방전 cycle에 따른 전압특성을 나타냈다. 충·방전이 진행되는 동안 점차적으로 충·방전 시간이 감소되고 있는 것을 나타내고 있다. 이것은 cycle 횟수에 대한 충·방전 용량이 감소되고 있으며 그림 5의 충전특성 값과 잘 일치하고 있다.

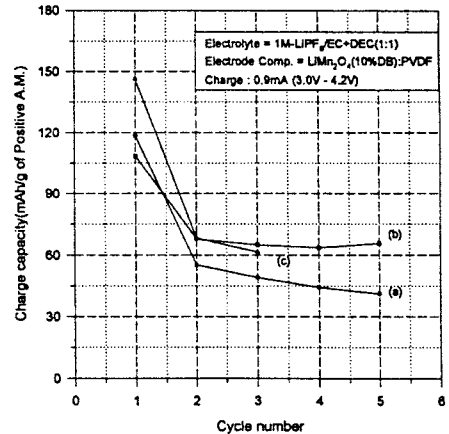


Fig. 4. 800°C에서 48시간동안 열처리하여 제조한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 충전 곡선

그림4는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 CMD를 열처리 온도를 변화시켜 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 제조한 경우 충·방전 용량을 5회까지 실행한 결과이다. 800°C에서 열처리한 경우 초기 충전용량이 146mA/g으로 가장 높게 나타내고 있으며 2회 충전 후의 충전 용량은 초기 충전용량에 비해 46% 감소되었고 600°C, 700°C 경우 각각 46%, 63%의 충전용량 값이 감소되었다.

출발물질들 LiNO<sub>3</sub>와 CMD로하여 열처리 온도를 변화하였을 경우 충·방전 용량을 그림 5에 나타내었다. 600°C로 열처리한 경우 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 초기 충전용량이 69mAh/g이며 50회

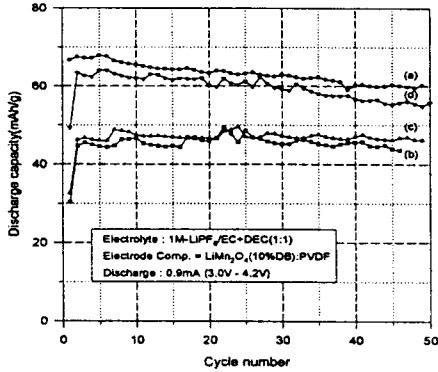


Fig. 5. 열처리를 전화하여하여 제조한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 방전 곡선.  
(a) 600°C (b) 700°C (c) 750°C (d) 800°C

충방전을 실행하였을 때 충전 용량은 60mAh/g이었다. 열처리 온도를 달리하여 측정된 경우 600°C, 800°C, 750°C, 70 순으로 충전 용량값을 나타내고 있으며 충전에 따른 전체적인 곡선의 개형은 큰 변화가 없었다.

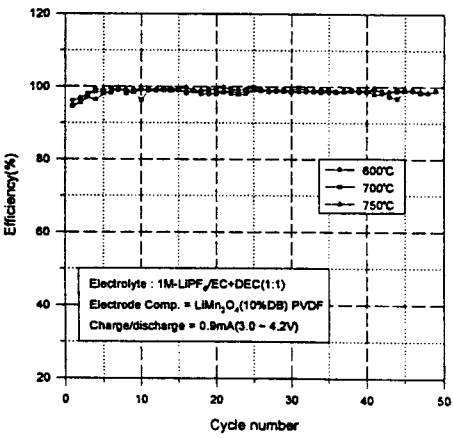
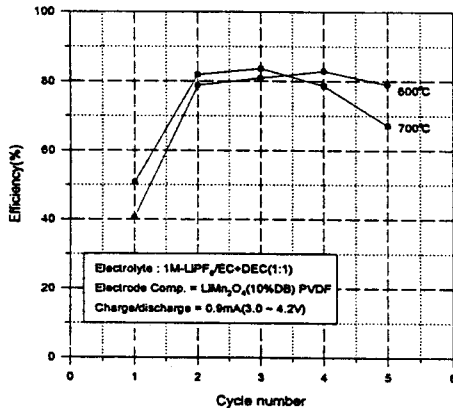


Fig. 6. 순환전압-전류법에 의한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 산화·환원 효율의 변화  
(a)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 와 CMD로부터 제조한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$   
(b)  $\text{LiNO}_3$ 와 CMD로부터 제조한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

초기 충전용량은 그림 4에 비해 감소되었지만 충·방전이 진행되는 동안 충전 용량은 평탄한 특성을 보이고 있다. 그림 6은 열처리 조건에 따라 제조된 시료의 충·방전 효율을 나타내고 있다. 그림 6(a)에서는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 와 CMD를 출발 물질로 하여 열처리조건을 변화하여 제조한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 경우이며 효율은 80%정도로 충·방전 효율이 낮았지만 리튬 염을  $\text{LiNO}_3$ 로 대체하였을 경우는 열처리온도에 큰 영향을 받지 않고 50사이클 정도에서도 95%이상의 효율을 나타내고 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 고전압, 고 에너지밀도를 갖는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 충·방전 특성을 개선하기 위해 출발 물질을  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$ 와 이산화망간(CMD)을 혼합한 다음 열처리 온도를 600~800°C까지 변화시켜 전기 화학적 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1.  $\text{LiNO}_3$ /CMD를 출발물질로하여 600°C에서 48시간동안 처리하여 제조한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 경우 사이클이 진행되는 동안 충·방전 용량 값이 안정적이었다. 50사이클 진행 후 산화·환원효율은 95%이상 이었다.
2.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ /CMD를 출발물질로하여 800°C에서 48시간동안 열처리하여 제조한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 경우 초기 충전용량 값은 146mAh/g이었다.
3.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ /CMD를 열처리한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 경우 750°C에서 상수값이 8.2559A이었고  $\text{LiNO}_3$ /CMD인 경우 700°C에서 열처리한 경우 격자상수 값이 8.2385Å으로 일정하였다.

#### (참 고 문 헌)

- [1] T. Ohzuku and A. Ueda, "Solid-state reacti  $\text{LiCoO}_2$  (R3m) for 4 volt secondary lithium cel Electrochem. Soc., vol. 141, no. 11, pp2972-297
- [2] S. Yamada, M. Fujiwara and M. Kanda, "Sy and properties of  $\text{LiNiO}_2$  as cathode materia secondary batteries", J. Power Sources, vol pp209-213, 1995.
- [3] H. Huang and P.G. Bruce, "A 4V Lithium Man Oxide Cathode for Rocking-Chair Lithium-Ion C J. Electrochem. Soc., vol. 141, no. 9, ppL10 1994.
- [4] R. Koksang, J. Karker, M.Y. Saidi, K. We Zachau-Christiansen, and S. Skaarup, "L insertion in  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $0 < x < 4$ ", Solid State Ionics 83, pp151-157, 1996.
- [5] J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, F. Coowar, Bowmer, G. Amatucci, and D. Guyomard, "Syn Conditions and Oxygen Stoichiometry Effects o Insertion into the Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ", J. Electr Soc., vol. 141, no. 6, pp1421-1431, 1994.
- [6] D.H. Jang, Y.J. Shin, and S.M. Oh, "Dissolu Spinel Oxides and Capacity Losses in 4V  $\text{Li/Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  Cells", J. Electrochem. Soc., vol. 143, no. 7, -2211, 1996.
- [7] J. Barker, K. West, Y. Saidi, R. Pynenbu Zachau-Christiansen, and R. Koksang, "Kineti thermodynamics of the lithium insertion react spinel phase  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ", J. Power Sources, vo pp475-478, 1995.
- [8] A. Momchilov, V. Manev and A. Nassale "Rechargeable lithium battery with spinel-r  $\text{MnO}_2$  II. Optimization of the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  syn conditions", J. Power Sources, vol. 41, pp30 1993.
- [9]. C. Tsang, A. Manthiram, "A new route for the synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode: variation of composition, microstructure, and electrochemical behavior with synthesis temperature", Solid State Ionics, vol. 89, pp305-312, 1996.