

## 리튬 2차 전지용 정극 활물질 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 X-선 회절 분석 및 전기화학적 특성

### X-ray diffraction and electrochemical properties of cathode active material $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ for Lithium rechargeable batteries

정인성 <sup>o</sup>	전남대학교 전기공학과
성창호	전남대학교 전기공학과
박계춘 <sup>*</sup>	목포대학교 전기공학과
박복기 <sup>**</sup>	전북산업대학 전기공학과
구할본	전남대학교 전기공학과

I. S. Jeong <sup>o</sup>	Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ.
C. H. Sung	Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ.
G. C. Park <sup>*</sup>	Dept. of Electrical Eng., Mokpo National Univ.
B. G. Park <sup>**</sup>	Dept. of Electrical Eng., Chonbuk sanup Univ.
H. B. Gu	Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ.

#### Abstract

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  is prepared by reacting stoichiometric mixture of  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{MnO}_2$  (mole ratio 1 : 1) and heating at  $800^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  for 24h, 36h, 48h, 60h and 72h. We obtained through X-ray diffraction that lattice parameter varied as function of calcined temperature and time. Cathode active materials calcined at  $800^\circ\text{C}$  for 36h, (111)/(311) peak ratio was 0.37. It showed good charge/discharge characteristics. When (111)/(311) peak ratio was 0.37, it was that crystal structure is formed very well. In the result of charge/discharge test, when heated at  $800^\circ\text{C}$  for 36h, charge/discharge characteristics of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  is the best.

#### 1. 서 론

최근, 핸드폰이나 무선 전화기등 휴대용 기기의 사용이 늘어나면서 고 에너지 밀도, 고 효율의 전지를 필요로 하고 있다. 이러한 요구에 적합한 전지가 리튬 2차 전지이다. 리튬 2차 전지는 에너지 밀도 및 동작 전압이 높고, 우수한 충방전 효율 등의 많은 장점을 가지고 있다. 리튬 2차 전지 개발은 고분자를 전해질로 사용하는 형태<sup>1)</sup>와 액상의 리튬염을 전해질로 사용하는 형태로 크게 구별될 수 있다. 그렇지만, 액상의 리튬염을 전해질로 사용한 리튬 2차 전지가 에너지 밀도나 동작 전압 등이 고분자를 전해질로 사용한 형태보다 더 우수하여 활발히 연구되고 있다. 최근 리튬 2차 전지의

정극 활물질중에  $\text{LiCoO}_2$ <sup>2)</sup>,  $\text{LiNiO}_2$ <sup>3)</sup>,  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ <sup>4)</sup>가 많이 연구되고 있으나, 자원이 풍부하고 가격이 싸기 때문에  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 에 대해 관심이 높아지고 있다.

본 연구에서는 최근 관심이 높은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극 활물질을 제조하여 X-선 회절 분석을 행하고,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$  cell에 대해 CV와 충방전 실험을 통하여 전기화학적 특성을 조사하였다.

#### 2. 시료제조 및 실험방법

##### 2-1. $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 제조

본 연구에서 사용한 정극 활물질  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{MnO}_2$ (물비 1:1)를 에탄올 중에서 5시

간 혼합하고, 100°C로 1시간 동안 진공 건조한 후 700°C와 800°C에서 각각 24, 36, 48, 60, 72시간 동안 열처리 하였다. 열처리 된 각각의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  시료를 Quartz 유발에서 미세하게 분쇄하였다.

### 2-2. 전극의 제조

전극 제조는 80wt%의 정극 활물질, 도전제인 super-s-black 15wt%와 N-methylpyrrolidone (NMP)용매에 녹인 5wt%의 polyvinylidene fluoride(PVDF) 결합제를 균일하게 혼합한 다음 2cm x 2cm(단면기준, 면적 4cm<sup>2</sup>)의 Al foil에 도포하고, 10시간 동안 100°C로 진공 건조하여 제조 하였다. 대향 전극은 Li 금속을 사용하였으며, 대향 전극의 면적은 2.5cm x 2.5cm로 하여 전지 성능이 정극에 의해 결정되도록 하였다. 전해액으로는 propylene Carbonate(PC) 용매에 1M  $\text{LiClO}_4$  전해질을 용해시킨 전해액을 사용하였다.

### 2-3. 정극 활물질의 결정구조 분석

전극 제조에 사용된 각각의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  분말을 Rigaku사의 Dmax/1200 X-선 회절 분석기를 사용하여 결정 구조를 분석하였다. 주사범위( $2\theta$ )는 5° - 70°였고, 주사 속도는 10°/min이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화시킨  $\text{CuK}\alpha_1(1.5405\text{\AA})$ 선이였다.

### 2-4. 전기화학적 특성 실험

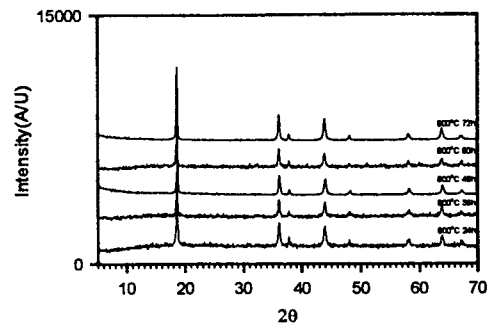
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극 활물질의 전기화학적 특성 연구를 위해 glove box내에 구성한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$  cell에 대해 4.5V ~ 3.0V 범위에서 순환전위전류 특성 실험을 행하고, 4.3V ~ 3V 범위에서 0.1mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 충방전 특성을 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

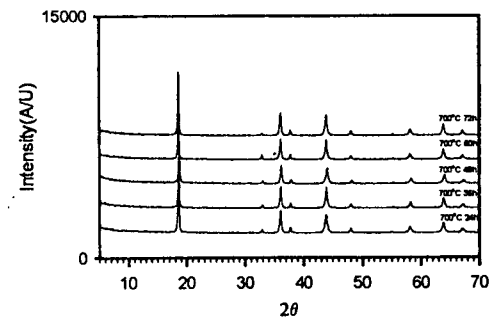
### 3-1. 정극 활물질의 결정구조 분석

온도와 시간 변화에 따라 제조된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극 활물질의 결정구조를 분석하기 위해 X-선 회절 분석을 하였다. 그림 1에 제조된 분말들의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 이 결과를 각 분말에 대한 JCPDS card의 표준 X-선 회절 피크의 위치와 일치하는 것을 확인하였다. X-선 회절 분석에 나타난 피크는 cubic 구조를 기준으로 했을 때 좌로부터 각각 (111), (311), (222), (400), (331), (511), (440), (531)에 해당된다. 700°C에서 제조한 정극 활물질은 33° 부근에서  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 에 해당하는 피크가 나타남을 볼 수 있다. 이러한 피크는 출발물질들이 이 온도에서 완전한 반응을 하지 않음을 의미한다. 그러므로, spinel 구조가 불완전하게 형성되었음을

알 수 있다. 이 XRD 결과로 볼 때 700°C에서 제조된 정극 활물질들은 전기화학적 특성이 좋지 않을 것으로 생각된다. 또한,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 양이온 혼합 정도와 결정의 규칙성은 (111) 피크와 (311) 피크의 비로 알 수 있는데, (111)/(311) 피크의 비가 0.37 부근일 때가 가장 좋다. 열처리 조건에 따라 제조된 정극 활물질의 (111)/(311) 피크 비는 표 1에 나타나 있다.



(a)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  calcined at 800°C



(b)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  calcined at 700°C

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  powder.

표 1은 열처리 조건에 따라 제조된 정극 활물질들의 격자 상수와 격자 상수를 알아 볼 때 사용된 (400) 피크의 위치, 그리고 (111)/(311) 피크의 비등을 나타내고 있다. 표에서 볼 수 있듯이 cubic 구조의 격자 상수는 열처리 시간과 온도의 조건에 따라 변화하는 것을 알 수 있다. (111) 피크와 (311) 피크의 비를 보면 800°C 36시간 열처리한 경우가 0.37였고, 다른 열처리 조건의 경우에는 약간 차이가 나서 0.32 ~ 0.49의 값을 나타내고 있다. 이 피크 비로서 800°C 36시간 열처리한 경우가 충

방전 특성이 가장 좋을 것으로 판단된다.

Table 1 Lattice parameter and (111)/(311) peak ratio of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

Calcination time	(400)peak ratio	d	lattice parameter	(111)/(311) peak ratio
800°C 24h.	43.80	2.0652	8.2608	0.32
800°C 36h.	43.80	2.0652	8.2608	0.37
800°C 48h.	43.95	2.0585	8.2200	0.49
800°C 60h.	43.90	2.0607	8.2428	0.40
800°C 72h.	43.85	2.0630	8.2520	0.35
700°C 24h.	43.80	2.0652	8.2608	0.31
700°C 36h.	43.85	2.0630	8.2520	0.39
700°C 48h.	43.95	2.0585	8.2200	0.35
700°C 60h.	43.85	2.0630	8.2520	0.42
700°C 72h.	43.85	2.0630	8.2520	0.32

### 3-2. $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ Cell의 전기화학적 특성

그림 2는 1M  $\text{LiClO}_4/\text{PC}$ 를 전해질 용액으로 사용하여 주사 속도 0.05mA/sec로, 전위 영역을 4.5V ~ 3.0V로 했을 때의 순환전위전류 그림이다. 이 전위 영역에서, 약 4.1V와 4.3V 부근에서 산화 피크가 나타나고, 이에 대응되는 환원 피크가 3.8V와 4.0V 부근에서 나타났다.

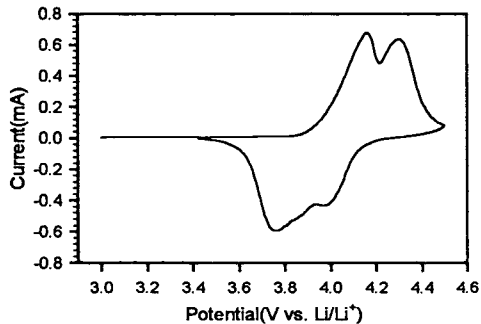
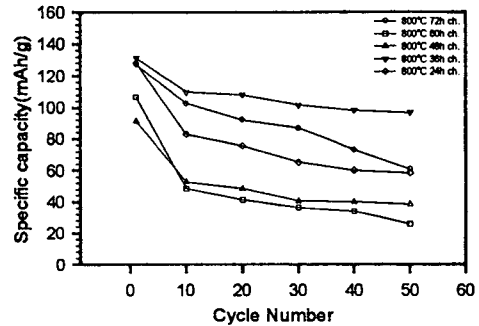


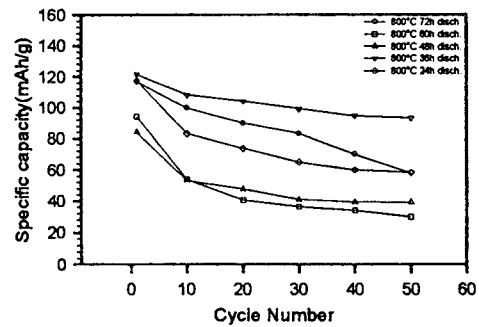
Fig. 2. Cyclic voltammogram of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$  cell.

이 순환전위전류 그림을 통해서 볼 때 측정된 전압 범위에서는 각각 2개의 산화·환원 피크가 나타나므로써 가역적임을 알 수 있고, 3.4V이하에서는 전류의 흐름이 거의 없어 3.4V이하에서는 충방전 용량이 없음을 알 수 있었다.

그림 3은 800°C의 온도에서 시간 변화 조건에 의하여 제조된 정극 활물질들의 충방전 특성을 알아보기 위하여 0.1mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 충방전을 행하였을 때의 충방전 용량을 나타내고 있다.



(a) Charge capacity



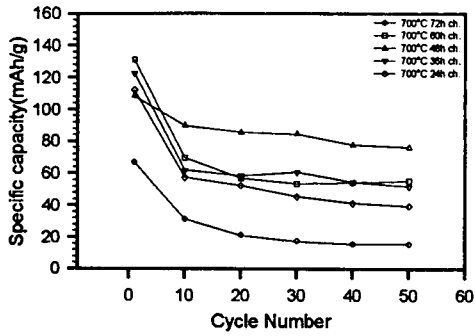
(b) Discharge capacity

Fig. 3. Charge/discharge capacity of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  prepared at 800°C.

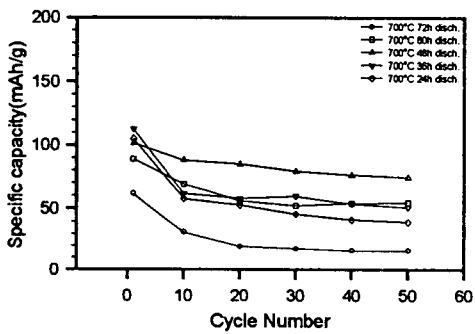
충전 용량에서, 800°C 36시간 열처리하여 제조한 경우 첫 번째 사이클 충전 용량이 131mAh/g로 가장 높았고, 50 사이클까지의 충방전 시험에서도 다른 경우에 비해 매우 평탄한 특성을 보이고 있다. 이는 X-선 회절 분석 결과에서 (111)/(311) 피크 비가 0.37로서 우수한 특성을 보일 것으로 예상되었던 것과 일치하고 있다.

그림 4는 700°C의 온도에서 시간 변화 조건에 의하여 제조된 정극 활물질들의 충방전 특성을 알

아보기 위하여  $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 충방전을 행하였을 때의 충방전 용량을 나타내고 있다.



(a) Charge capacity



(b) Discharge capacity

Fig. 4. Charge/discharge capacity of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  prepared at  $700^\circ\text{C}$

그림에서 보는 것과 같이  $700^\circ\text{C}$ 에서 제조한 정극은  $800^\circ\text{C}$ 에서 제조한 정극들보다 충방전용량이 더 낮음을 알 수 있었다. 이는 XDR 분석 결과에서 예상되었던 것과 일치함을 알 수 있다. 또한, XRD 피크 분석에서, (111)/(311) 피크비가 0.37에 가까울수록 더 좋은 특성을 보였다.

#### 4. 결 론

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극 활물질에 대한 XRD 분석 및  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$  cell의 전기화학적 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. X-선 회절 분석 결과,  $800^\circ\text{C}$ 에서 제조한 정극 활물질은 spinel 구조가 잘 형성되었지만,  $700^\circ\text{C}$

에서 제조한 정극활물질은  $33^\circ$  부근에서  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 가 나타나며 불완전한 spinel 구조가 형성되었고,  $800^\circ\text{C}$  36시간 열처리한 경우가 (111)/(311) 피크비가 0.37이었다.

2.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$  cell은  $3.0\text{V} \sim 4.5\text{V}$ 의 범위에서 산화·환원 반응이 가역적임을 알 수 있었다.
3.  $800^\circ\text{C}$  36시간 열처리한 경우가 충방전 용량이 가장 높았고, 이는 X-선 회절 분석 결과에서 (111)/(311) 피크 비가 0.37으로 우수한 충방전 특성을 보일 것으로 예상되었던 것과 일치하였으며, 리튬 2차 전지의 정극 활물질로의 응용이 가능함을 확인하였다.

#### 참고문헌

1. 김종욱, 문성인, 진봉수, 구할본, 윤문수, "이온전도성 Poly(ethylene oxide) 고분자 전해질의 전도 특성", 전기전자재료학회, 8, 4, pp. 487 - 494, 1995
2. E. Plichta, et al., "An Improved  $\text{Li}/\text{Li}_x\text{CoO}_2$  Rechargeable Cell," J. Electrochem. Soc., Vol. 136, 7, pp. 1865-1869, 1989
3. J. R. Dahn et al., "Rechargeable  $\text{LiNiO}_2/\text{Carbon}$  Cells," J. Electrochem. Soc., Vol. 138, 7, pp. 2207-2211, 1991
4. T. Ohzuku et al., "Preliminary Results on Synthesis and Characterization of  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) for 4-Volt Class of Rechargeable Lithium Cells," Chemistry Express, Vol. 5, 10, pp. 733-736, 1990