

리튬 이온 전지용 LiMn_2O_4 정극의 X-선 회절 분석과 충방전 용량과의 관계

Relation of X-ray diffraction and charge/discharge capacity of LiMn_2O_4 cathode for Lithium ion batteries

정인성^o, 구할본
In-Seong Jeong^o, Hal-Bon Gu
전남대학교 전기공학과
Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ.

Abstract

we studied relation of X-ray diffraction and charge/discharge capacity of LiMn_2O_4 cathode.

LiMn_2O_4 is prepared by reacting stoichiometric mixture of $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and MnO_2 (mole ratio 1 : 2) and heating at 700°C , 800°C for 24hr, 36hr, 48hr, 60hr and 72hr. Through X-ray diffraction pattern, it is analyzed that crystal structure and lattice parameter and peak ratio so on. We obtained X-ray diffraction pattern that varied lattice parameter and peak intensity by function of calcining temperature and time. Cathode active materials calcined at 800°C for 36hr shown that (111)/(311) peak ratio at X-ray diffraction pattern was 0.37. It means that crystal structure is formed very well in this temperature and time. In the result of charge/discharge test, cathode active material calcined at 800°C for 36hr displayed excellent charge/discharge properties than that of cathode active materials calcined at other temperature and time. In this study, we certified that spinel structure based cubic is formed very well at 800°C for 36hr. In this case, (111)/(311) peak ratio at X-ray diffraction is 0.37, and charge/discharge properties is excellent than others.

1. 서 론

현대 사회는 핸드폰이나 캠코더, 미니 카세트 등 간편하고 이동하면서 이용할 수 있는 휴대용 기기들의 사용이 늘어나고 있다. 또한, 환경 오염에 대한 관심이 높아지면서 환경 오염을 일으키지 않고 에너지 밀도, 고 효율의 전지를 필요로 하게 되었다. 현재 이러한 요구에 적합한 전지가 리튬 2차 전지이다. 리튬 2차 전지는 에너지 밀도 및 동작 전압이 높고, 우수한 충방전 효율, 우수한 자기 방전율 등의 많은 장점을 가지고 있다[1]. 리튬 2차 전지의 개발 형태는 리튬 금속을 부극으로 사용한 전지[2]와 탄소를 부극으로 사용한 리튬 이온 전지[3]로 나눌 수 있는데, 전지 안정성등에서 장점을 가지고 있는 리튬 이온 전지에 많은 연구가 집중되고 있다. 또한, 많은 리튬 이온 전지의 정극 활물질 중에서 자원이 풍부하고 가격이 싸다는 잇점을 가지고 있는 LiMn_2O_4 [4]에 대해 관심이 높아지고 있다. 따라서, LiMn_2O_4 의 특성에 대하여 연구하는 것은 매우 중요하다.

본 연구에서는 최근 관심이 높은 LiMn_2O_4 정극활물

질을 제조하여 X-선 회절 분석을 행하고, $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ cell에 대해 충방전 실험을 행하여 X-선 회절 패턴과 충방전 용량과의 관계에 대해 조사하였다.

2. 시료제조 및 실험방법

2-1. LiMn_2O_4 의 제조

본 연구에서 사용한 정극 활물질 LiMn_2O_4 는 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 MnO_2 (몰비 1:2)를 에탄올 중에서 5시간 혼합하고, 100°C 로 1시간 동안 진공 건조한 후 700°C 와 800°C 에서 각각 24, 36, 48, 60, 72시간 동안 열처리 하였다. 열처리 된 각각의 LiMn_2O_4 시료를 Quartz 유발에서 미세하게 분쇄하고, 325mesh의 sieve를 이용하여 $44\mu\text{m}$ 이하의 분말을 제조하였다.

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 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ (단면기준, 면적 4cm^2)의 Al foil에 도포하고, 10시간 동안 100°C 로 진공 건조하여 제조하였

다. 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 LiClO₄ 전해질을 용해시킨 전해액을 사용하였다.

2-3. 정극 활물질의 결정구조 분석

전극 제조에 사용된 각각의 LiMn₂O₄ 분말을 Rigaku사의 Dmax/1200 X-선 회절 분석기를 사용하여 결정 구조를 분석하였다. 주사범위(=2θ)는 5° - 70°였고, 주사 속도는 10°/min이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화시킨 CuKα₁(1.5405Å)선이었다.

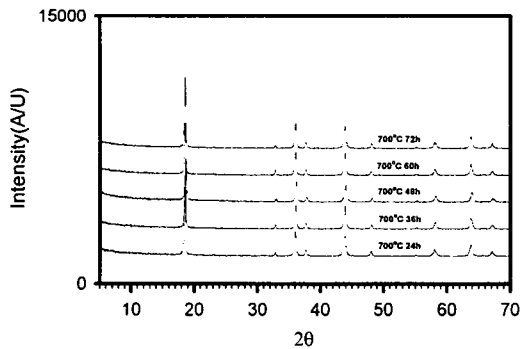
2-4. 전기화학적 특성 실험

LiMn₂O₄ 정극 활물질의 전기화학적 특성 연구를 위해 glove box내에 구성된 LiMn₂O₄/Li cell에 대해 4.5V ~ 3.0V 범위에서 순환전위전류 특성 시험을 행하고, 4.3V ~ 3V 범위에서 0.1mA/cm²의 전류 밀도로 충방전 특성을 조사하였다.

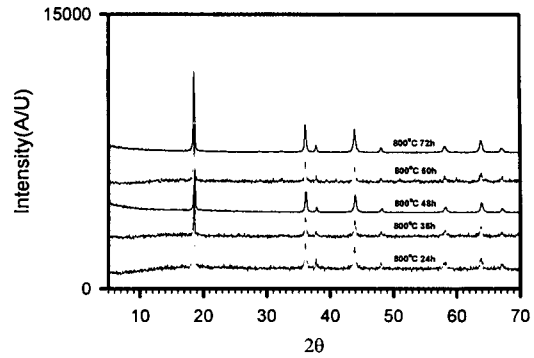
3. 결과 및 고찰

3-1. 정극 활물질의 결정구조 분석

열처리 온도와 시간 변화에 따라 제조된 LiMn₂O₄ 정극 활물질의 결정구조를 분석하기 위해 X-선 회절 분석을 하여 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 좌로 부터 각각 (111), (311), (222), (400), (331), (511), (440), (531)에 해당된다. 700°C에서 제조한 정극 활물질은 33° 부근에서 Mn₂O₃에 해당하는 피크가 나타남을 볼 수 있다. 이러한 피크는 출발물질들이 이 온도에서 완전한 반응을 하지 않음을 의미한다. 그러므로, spinel 구조가 불완전하게 형성되었음을 알 수 있다. 그러나, 800°C에서 제조된 정극 활물질들은 spinel 구조 이외의 어떠한 피크도 보이지 않고 있어 단일 상의 spinel 구조가 잘 형성되어 있음을 알 수 있었다. 이 XRD 결과로 볼 때 700°C에서 제조된 정



(a)



(b)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of LiMn₂O₄ powder.

(a) LiMn₂O₄ calcined at 700°C

(b) LiMn₂O₄ calcined at 800°C

극 활물질들은 spinel 구조가 불완전하게 형성되어 충방전 특성이 좋지 않을 것으로 생각되고, 800°C에서 제조된 정극 활물질은 spinel 구조가 잘 형성되어 충방전 특성이 좋을 것으로 생각된다. 충방전 특성을 예측하는 경우, 구조의 제조 여부뿐만 아니라 이온들의 혼합 정도나 결정의 규칙성들도 검토가 되어야 한다. LiMn₂O₄의 양이온 혼

Table 1 Lattice parameter and (111)/(311) peak ratio of LiMn₂O₄

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	0.33
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

합 정도와 결정의 규칙성은 (111) 피크와 (311) 피크의 비로 알 수 있는데, (111)/(311) 피크의 비가 0.37 부근일 때 Li와 Mn 양이온이 본래의 자리에 규칙적으로 배치되어 있어 충방전 특성이 우수할 것으로 판단된다. 열처리 조건에 따라 제조된 정극 활물질의 (111)/(311) 피크 비, 격자 상수, 면간 거리 등 제조된 정극 활물질들에 대한 상세한 내용은 표 1에 나타나 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 0.37이었고, 다른 열처리 조건의 경우에는 약간 차이가 나서 0.32 ~ 0.49의 값을 나타내고 있다. 이 피크 비로서 800°C 36시간 열처리한 경우가 충방전 특성이 가장 좋을 것으로 판단된다.

3-2. LiMn₂O₄/Li Cell의 충방전 특성

그림 2는 700°C의 온도에서 시간 변화 조건에 의하여 제조된 정극 활물질들의 충방전 특성을 알아보기 위하여 0.1mA/cm²의 전류밀도로 충방전을 행하였을 때의 충방전 용량을 나타내고 있다.

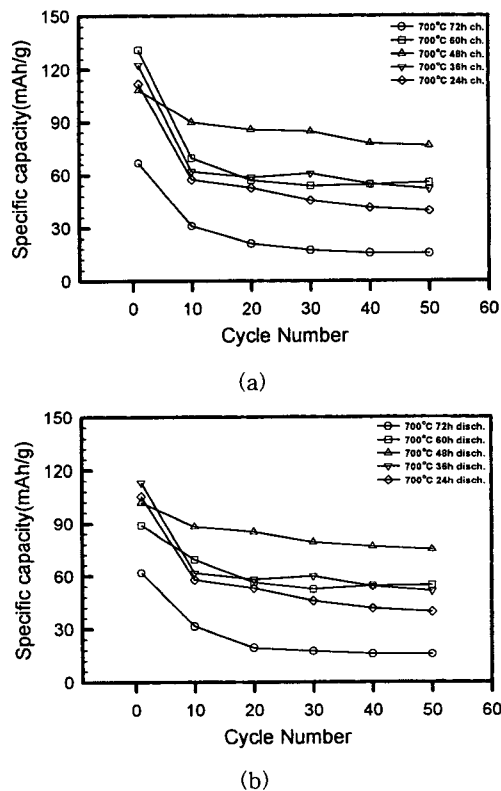


Fig. 2. Charge/discharge capacity of LiMn₂O₄ prepared at 700°C.
(a) charge capacity
(b) discharge capacity

그림에서 보는 것과 같이 700°C에서 제조한 정극들은 첫 번째 사이클 충방전 용량에서는 우수한 충방전 용량을 보였으나 10사이클 이후 충방전 용량이 급격하게 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 X-선 회절 분석 결과에서 보았던 것처럼 spinel 구조가 불안정하게 형성되어 spinel 구조내로 리튬 이온이 들어왔다 나갔다 하는 과정에서 구조가 변형되고 파괴됨에 따라 충방전 용량이 감소하기 때문이다. 700°C 48시간 열처리한 경우가 90~110mAh/g 정도로 비교적 충방전 용량이 높고 안정한 것으로 나타났다. 700°C 48시간 열처리한 정극 활물질은 (111)/(311) 피크가 0.35로서 양이온 혼합 정도나 결정의 규칙성이 비교적 우수하기 때문으로 생각된다.

그림 3은 800°C의 온도에서 시간 변화 조건에 의하여 제조된 정극 활물질들의 충방전 특성을 알아보기 위하여 0.1mA/cm²의 전류밀도로 충방전을 행하였을 때의 충방전 용량을 나타내고 있다.

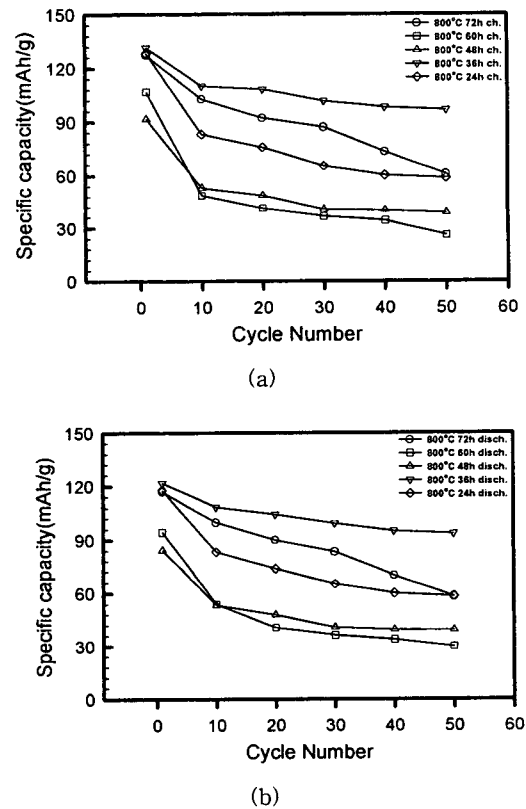


Fig. 3. Charge/discharge capacity of LiMn₂O₄ prepared at 800°C.
(a) Charge capacity
(b) Discharge capacity

800°C에서 열처리한 정극 활물질들의 경우에는, 700°C에서 열처리한 정극 활물질들에 비하여 전체

적으로 충방전 용량이 높은 것을 알 수 있다. 이것은 X-선 회절 분석 결과에서 보았던 것처럼 spinel 결정구조가 잘 형성되었기 때문이다. 특히, 800°C 36시간 열처리하여 제조한 정극 활물질은 첫 번째 사이클 충전 용량이 131mAh/g, 방전 용량이 121mAh/g으로 가장 높았고, 50 사이클까지의 충방전 시험에서도 다른 경우에 비해 매우 평탄한 특성을 보이고 있다. 이는 X-선 회절 패턴의 (111)/(311) 피크 비가 0.37로서 양이온 혼합 정도와 결정의 규칙성이 우수하기 때문에 X-선 회절 분석에서 우수한 특성을 보일 것으로 예상되었던 것과 일치하고 있다. 이로서, LiMn₂O₄ 정극 활물질은 X-선 회절 분석에서 spinel 구조를 이루고 있고, (111)/(311) 피크의 비가 0.37로 양이온 혼합 정도와 결정의 규칙성이 우수할수록 충방전 특성이나 사이클 안정성이 좋은 것으로 나타났다.

그림 4는 700°C와 800°C에서 제조된 정극 활물질들의 충방전 효율을 나타내고 있다.

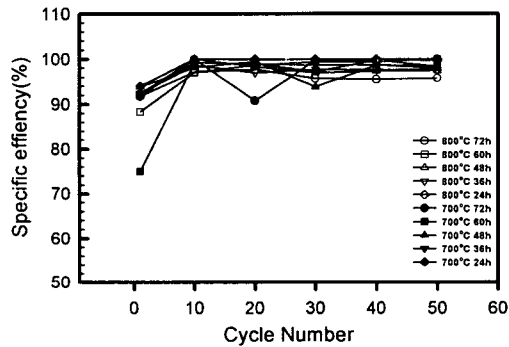


Fig. 4. Charge/discharge efficiency of LiMn₂O₄ calcined at 700°C and 800°C, respectively.

그림 4에서 보면, 700°C와 800°C에서 제조된 정극 활물질 모두 첫 번째 사이클보다 열번째 사이클 이후 충방전 효율이 증가하였고 또한, 열번째 사이클 이후 높은 충방전 효율을 보이며 안정하였다. 그렇지만 700°C 48시간과 800°C 60시간에서 제조한 정극 활물질들은 첫 번째 사이클의 충방전 효율이 각각 75%와 88% 정도로 다른 정극 활물질에 비하여 다소 낮았고, 700°C 72시간 열처리하여 제조한 정극 활물질은 충방전 효율의 변동이 보여지고 있다. 이러한 현상도 모두 정극 활물질의 결정 구조의 형성과 밀접한 관계가 있는 것으로 보여진다. 따라서, 결정 구조가 잘 형성된 정극 활물질은 충방전 용량이나 충방전 효율이 좋지만, 결정 구조가 잘 형성되지 않은 활물질은 충방전 용량이나 충방전 효율이 좋지 않은 것으로 판단된다.

4. 결 론

LiMn₂O₄ 정극 활물질에 대한 XRD 분석과 LiMn₂O₄/Li cell의 충방전 특성과의 관계를 조사한 결과는 다음과 같다.

1. X-선 회절 분석 결과, 800°C에서 제조한 정극 활물질은 spinel 구조가 잘 형성되었지만, 700°C에서 제조한 정극활물질은 33° 부근에서 Mn₂O₃가 나타나며 불완전한 spinel 구조가 형성되었고, 800°C 36시간 열처리한 경우가 (111)/(311) 피크 비가 0.37이었다.
2. 800°C 36시간 열처리한 경우가 충방전 용량이나 충방전 효율이 다른 정극 활물질에 비하여 우수하며 안정되었다. 이는 X-선 회절 분석 결과에서 800°C 36시간 열처리한 정극 활물질이 결정 구조가 잘 형성되고 양이온 혼합이나 결정 구조 규칙적인 배열성이 우수하여 높은 충방전 용량이나 충방전 효율을 보일 것으로 예상되었던 것과 잘 일치하였다.
3. 800°C에서 열처리한 정극 활물질들이 LiMn₂O₄의 결정 구조인 spinel를 잘 형성하고, X-선 회절 분석 결과에서 (111)/(311)피크의 비가 0.37일 때 충방전 용량이나 효율이 우수한 것으로 나타나, 앞으로 X-선 회절 분석이 LiMnO₄ 정극의 충방전 용량을 예측할 수 있는 기본 파라메타로 활용할 수 있음을 확인하였다.

참고문헌

1. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, "LiCoO₂(0 ≤ x ≤ 1) : A New Cathode material for Batteries of High Energy Density," *Mat. Res. Bull.*, Vol. 15, pp. 783-789, 1980.
2. B. V. Ratnakumar, G. Nagasubramanian, S. Di Stefano and C. P. Bankston, "Kinetics of Intercalation of Lithium into NbSe₃ and TiS₂ Cathode," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 139, No. 6, pp. 1513-1521, 1992.
3. T. Ohzuku, "Preliminary Results on Synthesis and Characterization of LiCo_{1-x}Ni_xO₂ (0 ≤ x ≤ 0.5) for 4-Volt Class of Rechargeable Lithium Cells," *Chemistry Express*, Vol. 5, No. 10, pp. 733-736, 1990.
4. W. Li, K. Kowal and G. C. Farrington, "Mechanism of the Electrochemical Insertion of Lithium into LiMn₂O₄Spinel," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 145, No. 2, pp. 45s9-465, 1998.