

## 물을 용매로 이용한 Sol-Gel법에 의한 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 정극 활물질의 제조와 전기화학적 특성

### Preparation and electrochemical property of $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ cathode active material by Sol-Gel method using water as solvent

정인성<sup>o</sup>, 구활본, 박계춘<sup>\*</sup>  
In-Seong Jeong<sup>o</sup>, Hal-Bon Gu, Gye-Choon Park<sup>\*</sup>

전남대학교 전기공학과, \*목포대학교 전기공학과  
Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ.  
\*Dept. of Electrical Eng., Mokpo National Univ.

#### Abstract

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -based spinels has been studied extensively as positive electrode materials for rechargeable lithium and lithium ion batteries. We describe here that  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode active materials is prepared by sol-gel process using water as solvent, which often yields inorganic oxides of excellent phase purity and well-controlled stoichiometry. Using this process, it has been possible to synthesize phase-pure crystalline spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  by calcining the appropriate precursors in air at  $800^\circ\text{C}$  for several hours. The influence of different time have also been explored.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  prepared in the present study exhibit the single phase of cubic and active reaction at  $400 \sim 600^\circ\text{C}$ . Electrochemical studies show that the this method-synthesized materials appear to present reversible oxidation and reduction reactions at  $3.0\text{V} \sim 4.5\text{V}$  and cycle stability during 50 cycle.

#### 1. 서 론

최근, 핸드폰이나 캠코더, 노트북 등 간편하고, 이동하면서 이용할 수 있는 소형화되고 경량화된 휴대용 기기들의 사용이 급속히 늘어나고 있다. 따라서, 이러한 기기들의 전원으로 알맞는 고성능 전지를 필요로 하게 되었다. 현재, 이러한 요구에 적합한 전지가 리튬 2차 전지이다. 리튬 2차 전지는 에너지 밀도가 높고, 충방전 효율 등이 우수하다는 장점을 가지고 있다[1]. 리튬 2차 전지의 정극 활물질로 사용되는 물질중예,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 자원이 풍부하여 가격이 싸다는 잇점을 가지고 있어 많은 연구가 되고 있다[2]. 기존의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극 활물질을 제조한 방법으로는 고상 반응법이 많이 이용되어 왔다. 그러나, 이 방법으로 제조한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극 활물질은 불균일한 혼합으로 반응성이 좋지 않고, 입자의 크기가 고르지 못하다는 단점이 있어 sol-gel법을 이용하여 고상반응법의 단점을 보완하고자 하였다. 그렇지만, sol-gel법은 주위의 환경에 따라서 민감한 반응을 나타내고, 용매를 보관하는 데에 많은 어려움을 주고 있다.

이러한 문제점을 개선하기 위하여 물을 용매로 사용하면, 주위의 수분 변화에 영향을 받지 않고, 보관상에 문제가 없으며, 다른 용매에 비하여 가격이 싸고, 특별한 장치가 필요없다는 장점을 가지고 있다. 본 연구에서 사용된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극 활물질은 물을 용매로 이용한 sol-gel법에 의해 열처리 시간의 변화에 따라 제조하여, 정극 활물질의 구조 분석, 정극 활물질의 형성 온도와 열 안정성, 순환전위전류 및 충방전 시험을 통하여, 제조된 정극 활물질의 특성에 대하여 연구하였다.

#### 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 물을 용매로 이용하여 용매에  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와  $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 넣고 용해시킨 뒤, 열을 가하면서 citric acid를 첨가하여 sol을 만들고, 서서히 용매를 증발시키며 gel상태를 만든 후, 미세한 분말을 얻었다. 이러한 과정을 통하여 얻어진 미세한 분말은  $150^\circ\text{C}$ 에서 10시간동안 진공 건조한 후  $800^\circ\text{C}$

에서 각각 6, 12, 18, 24, 30, 36시간 동안 열처리 하였다. 열처리 된 각각의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  시료를 Quartz 유막에서 미세하게 분쇄하여, 분체 325mesh에 통과시켰다. 이 때 분말의 입사경은  $44\mu\text{m}$ 이었다.

### 2-2. 전극의 제조

전극 제조는 80wt%의 정극 활물질, 도전제인 sp-270 15wt%와 N-methylpyrrolidone (NMP)용매에 녹인 5wt%의 polyvinylidene fluoride(PVDF) 결합제를 균일하게 혼합한 다음 가로 세로 각각 2cm, 2cm의 Al foil에 도포하고, 10시간 동안  $100^\circ\text{C}$ 로 진공 건조하여 제조하였다. 대향 전극은 Li 금속을 사용하였으며, 대향 전극의 면적은  $2.5\text{cm} \times 2.5\text{cm}$ 로 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. 이 때 측정 조건으로 주사범위( $=2\theta$ )는  $5^\circ - 80^\circ$ 였고, 주사 속도는  $2^\circ/\text{min}$ 이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화시킨  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $1.5405\text{\AA}$ )선이었다.

### 2-4. 열분석 시험

Sol-gel법에 의하여 얻어진 precursor 분말의 열적 안정성을 분석하기 위하여 Redcroford사의 STA-1640을 이용하여 열적 안정성을 분석하였다. 이 때 측정 조건으로 온도 범위는  $100^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$ 였고, 온도 상승 속도는  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 이었다.

### 2-5. 전기화학적 특성 실험

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극 활물질의 전기화학적 특성 측정을 위해 아르곤 분위기의 glove box내에서 구성한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$  cell에 대해 4.5V ~ 3.0V 범위에서 순환전위전류 특성 시험을 행하고, 4.3V ~ 3V 범위에서  $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 충방전 특성을 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 정극 활물질의 결정구조 분석

$800^\circ\text{C}$ 에서 열처리 시간 변화에 따라 제조된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극 활물질의 결정구조를 분석하기 위하여 측정한 X-선 회절 패턴의 결과를 그림 1에 나타내었다. 이 온도에서 제조된 정극 활물질은 cubic

형상 피크 이외의 어떤 피크도 나타나지 않으므로 cubic 형상을 기초로한 spinel 구조가 잘 형성되었음을 알 수 있었다. 따라서, 본 실험에서 제조된 모든 정극 활물질들은 가역적인 전기화학적 특성을

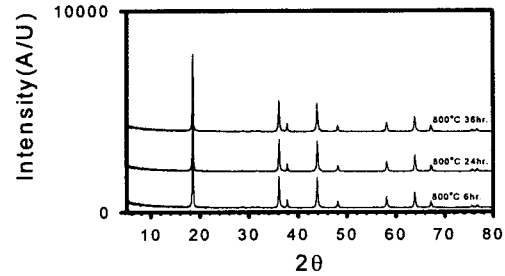


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  powder.

보일 것으로 생각된다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 양이온 혼합 정도와 결정의 규칙성은 (111) 피크와 (311) 피크의 비로 알 수 있으며, (111)/(311) 피크의 비가 0.37 부근일 때 Li와 Mn 양이온이 본래의 자리에 규칙적으로 배치되어 있어 충방전 특성이 우수하다[3]. 그림 1의 X-선 회절 패턴에서 (111) 피크와 (311) 피크의 비를 보면  $800^\circ\text{C}$  24시간 열처리한 경우가 0.39로서 0.37에 근접한 값을 나타내고 있다. 그리고, (400)피크가 나타나는 위치나 격자 상수가 열처리 시간에 따라 점점 증가하다가 24시간 이상이 되면서 다시 감소하는 것은 보여진다. 이러한 분석들에 의해  $800^\circ\text{C}$ 에서 24시간 열처리하여 제조된 정극 활물질의 전기화학적 특성이 다른 물질에 비해 우수할 것으로 예상된다.

### 3-2. $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 정극 활물질의 열적 안정성 분석

그림 2는 본 연구에서 물을 이용한 sol-gel법으로 제조된 열처리 전의 precursor에 대하여 열적 안정성을 조사하기 위하여 Thermalgravimetric-Differential thermal analysis(TG-DTA) 분석을 행한 결과를 나타내고 있다. 이 그림에서,  $200^\circ\text{C}$  부근에서부터  $400^\circ\text{C}$  부근까지 질량 감소가 크게 일어나고 있으며, 흡열 발열 피크가 크게 생겨 나고 있다. 이것은 이 온도 영역에서 sol-gel 과정중에 사용되었던 citric acid가 증발하고,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 가 생성되는 반응이 일어나고 있는 것이다.  $900^\circ\text{C}$  정도에서 보이는 질량 감소와 발열 피크는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  모체 표면으로부터 산소와 리튬이온이 증발하기 때문으로 보고 되고 있다[2]. 이 그림을 통하여, 물을 이용한 sol-gel법에 의해 제조

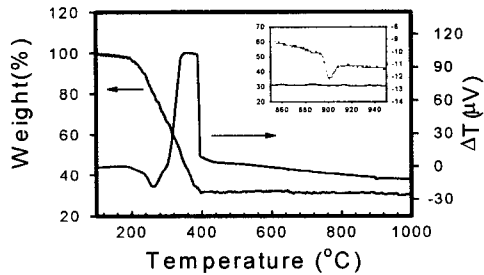
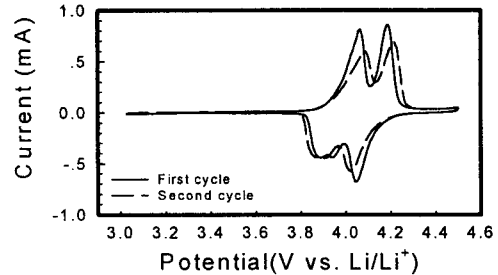


Fig. 2. Thermogravimetric-Differential thermal analysis of unheated-precursor

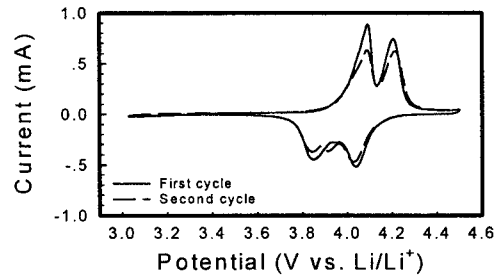
되는 단일 형상 spinel 구조는 고상반응법에 비하여 낮은 온도에서 단순한 반응 과정에 의해 생성되는 것을 알 수 있었다.

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

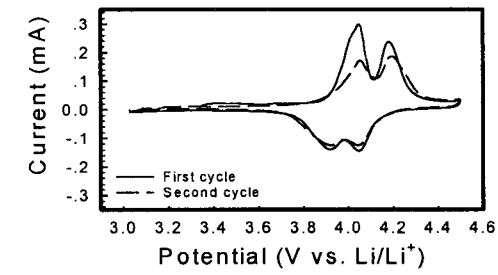
그림 3은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$  cell의 순환전위전류 곡선을 나타내고 있다. 그림 (a)는  $800^\circ\text{C}$ 에서 6시간동안 열처리된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극 활물질로 제조한 정극으로 측정된 순환전위전류 곡선인데, 사이클이 진행되는 동안 각각 두 개의 산화 환원 피크가 보여진다. 그런데, 첫 번째 사이클에서는 4.0V와 4.2V부근에서 산화 피크가 보여지지만, 두 번째 사이클에서는 고전위쪽으로 산화 피크가 약간 이동하는 것을 알 수 있다. 산화 피크에 대응되는 환원 피크는 4.0V와 3.9V부근에서 나타나고 있는데, 이 환원 피크도 산화 피크와 같이 약간 이동하며, 산화 피크와는 반대로 저 전위쪽으로 이동하는 것을 알 수 있었다. 이러한 현상은 사이클을 진행함에 따라 셀의 내부 저항이 증가하고 분극 현상이 커지기 때문으로 생각된다. 그림 (b)는  $800^\circ\text{C}$ 에서 24시간 열처리된 정극 활물질의 순환전위전류 곡선인데, 각각 두 개의 산화 환원 피크가 나타나지만  $800^\circ\text{C}$ 에서 6시간 열처리하여 제조한 정극 활물질에 비하여 사이클이 진행되는 동안 산화 환원피크의 전기량의 감소폭이 적고 피크의 이동도 거의 보여지지 않아 안정된 반응 특성을 보이고 있다. 이러한 특성은 X-ray 회절 분석과 일치하는 것으로 다른 정극 활물질에 비하여 충방전 특성이 우수할 것이라는 예상을 뒷받침하고 있다. 그림 (c)는  $800^\circ\text{C}$ 에서 36시간 열처리하여 제조된 정극 활물질인데, 산화 환원 피크의 형태나 위치가 앞에서 보였던 그림들과 거의 비슷하였다. 그렇지만, 사이클 진행동안 전기량이 다른 정극 활물질에 비해 극히 작고, 첫 번째 산화 피크에 비하여 두 번째 산화 피크의 크기가 크게 감소하는



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. Cyclic Voltammetry of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

(a)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  heated at  $800^\circ\text{C}$  for 6hr.

(b)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  heated at  $800^\circ\text{C}$  for 24hr.

(c)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  heated at  $800^\circ\text{C}$  for 36hr.

것으로 보아 충방전 특성도 좋지 않을 것으로 예상된다.

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

그림 4는  $800^\circ\text{C}$ 의 온도에서 시간 변화 조건에 의하여 제조된 정극 활물질들의 충방전 특성을 알아보기 위하여  $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 충방전을 행하였을 때의 충방전 용량을 나타내고 있다. 그림에서 보는 것과 같이 정극들은 열처리 시간의 변화에 따라 충방전 특성이 크게 변화하는 것을 알 수 있

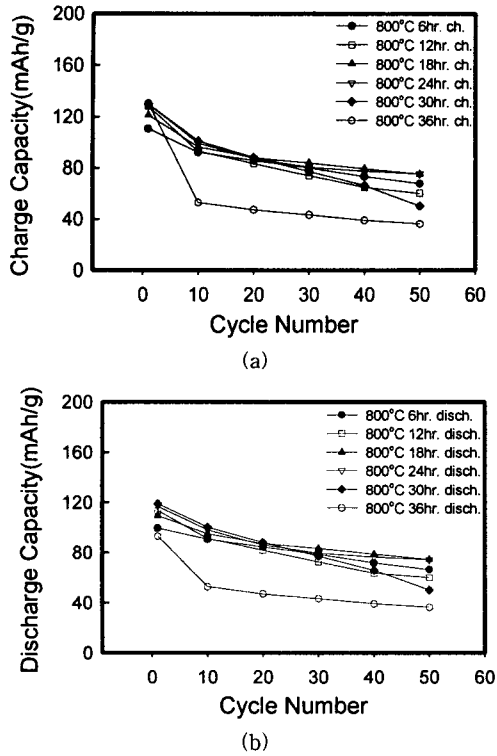


Fig. 4. Charge/discharge capacity of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  prepared at  $800^\circ\text{C}$ .  
 (a) charge capacity  
 (b) discharge capacity

었다.  $800^\circ\text{C}$ 에서 24시간 열처리하여 제조한 정극활물질로 이루어진 정극이 첫 번째 사이클에서 충전, 방전 용량이 각각 130, 120mAh/g 정도를 나타내고, 50사이클 후에는 각각 90, 85mAh/g 정도로 안정화되었다.  $800^\circ\text{C}$ 에서 24시간 열처리하여 제조한 정극활물질이 다른 정극활물질에 비하여 우수한 사이클 안정성을 보였다. 이는 X-선 회절이나 순환전위전류 측정에서 예측되었던 것과 일치하며, 양이온들의 혼합 정도와 규칙성이 다른 정극활물질보다 우수하기 때문에 생각된다. 그림에 나타난 정극활물질들은 열처리 시간이 증가함에 따라 충방전 용량이 증가하는 특성을 보이다가 24시간 이후 다시 용량이 감소하는 경향을 나타내고 있다. 특히,  $800^\circ\text{C}$  36시간 열처리하여 제조된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 로 이루어진 정극은 첫 번째 사이클 이후 급격한 용량 감소를 나타내고 있다. 이는 양이온들의 혼합 정도와 규칙성이 좋지 않기 때문에 생각된다.

#### 4. 결 론

물을 용매로 이용한 sol-gel법에 의해  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극 활물질을 제조하고 전기화학적 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. X-선 회절 분석 결과, 물을 용매로 이용한 sol-gel법에 의해 제조한 정극 활물질은 spinel 구조가 잘 형성되었다. 그리고,  $800^\circ\text{C}$  24시간 열처리한 경우가 (111)/(311) 피크비가 0.39로 다른 정극 활물질에 비하여 전기화학적 특성이 우수할 것으로 예측할 수 있었다.
2. 열안정성 분석 결과,  $200 \sim 400^\circ\text{C}$  부근에서 물질의 질량 변화와 단순한 반응 피크가 보여 1단계의 단순한 반응 과정에 의하여 정극 활물질이 생성되는 것으로 보여진다.
3. 순환전위전류법에서는  $800^\circ\text{C}$ 에서 24시간 열처리하여 제조된 정극 활물질이 안정된 사이클 특성을 보였다. 이는 X-선 회절 분석 결과에서 예상되었던 것과 일치한다.
4. 충방전 시험에서는  $800^\circ\text{C}$ 에서 24시간 열처리하여 제조된 정극 활물질의 충방전 용량이 50cycle 후에 90mAh/g 정도로 다른 물질에 비하여 우수하고, 사이클 안정성도 좋았다.

본 연구는 한국과학재단 지정 전남대학교 고품질전기전자부품 및 시스템 연구센터의 연구비 지원에 의해 연구되었음. 98-기-5

#### 참고문헌

1. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, "LiCoO<sub>2</sub>(0 ≤ x ≤ 1) : A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density," Mat. Res. Bull., Vol. 15, pp. 783-789, 1980.
2. M. M. Thackeray, M. F. Mansuetto, D. W. Dees and D. R. Vissers, "The Thermal Stability of Lithium-Manganese-Oxide Spinel Phases," Mat. Res. Bull., Vol 31, No. 2, pp. 133-140, 1996.
3. 정인성, 구할본, "리튬 이온 전지용  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극의 X-선 회절 분석과 충방전 용량과의 관계", 한국전기전자재료학회 춘계학술대회 논문집, 1998.