

## LiZn<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>(0 ≤ x ≤ 0.15) 정극 활물질의 결정 성장 변화와 전기화학적 특성

### The crystal growth and the electrochemical property of LiZn<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>(0 ≤ x ≤ 0.15) cathode material

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

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

#### Abstract

We report on the electrochemical property of LiZn<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> for different degrees of Zn substitution(x). Though all cathode material showed spinel phase based on cubic phase in X-ray diffraction, other peaks(Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) gradually exhibited and became intense with the increase of x value in LiZn<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>. In addition, TG-DTA analysis exhibited that both LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and LiZn<sub>0.1</sub>Mn<sub>1.9</sub>O<sub>4</sub> occurred the weight loss(TG) and the endothermic and exothermic reaction(DTA) until 800°C. When x=0.1 in LiZn<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>, cathode materials showed the charge and discharge capacity of about 100mAh/g at first cycle, and about 70mAh/g after 100th cycle.

#### 1. 서론

최근, 휴대용 기기들의 사용이 급속히 늘어나고 있다. 따라서, 이러한 기기들의 전원으로 알맞는 소형화 경량화된 고성능 전지를 필요로 하게 되었다. 이러한 요구에 적합한 전지가 리튬 이온 전지이다. 리튬 이온 전지는 에너지 밀도가 높고, 충방전 효율 및 자기방전을 등이 기존의 전원용 전지에 비하여 우수하다. 리튬 이온 전지의 정극 활물질로 사용되는 물질중에, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 자원이 풍부하여 가격이 싸다고, 환경 친화적 특성을 나타내는 잇점을 가지고 있어 많은 연구가 되고 있다<sup>1)</sup>. 그러나, 충방전 사이클 동안 Mn 양이온이 전해질과 반응하여 용량이 급격히 감소하는 단점을 나타내고 있어 이런 단점을 보완하기 위하여 sol-gel법<sup>2,3)</sup>으로 제조하거나 Mn 일부를 다른 양이온으로 치환<sup>4)</sup>하는 연구들이 진행되고 있다.

본 연구에서는 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 Mn 일부를 Zn 양이온으로 치환하여 Zn 첨가량에 따른 결정 구조의 변화와 열 안정성 및 사이클 동안의 충방전 용량의 안정성에 대해 알아보았다.

#### 2. 시료제조 및 실험방법

##### 2-1. LiZn<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>의 제조

본 연구에서 사용한 정극 활물질 LiZn<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>는 LiOH·H<sub>2</sub>O, MnO<sub>2</sub> 및 ZnO(각각의 물비에 따라)를 에탄올 중에서 5시간 혼합하고, 100°C로 1시간 진공 건조한 후 800°C에서 36시간 열처리하였다. 열처리된 각각의 LiZn<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> 시료를 Quartz 유발에서 미세하게 분쇄하여, 분체 325mesh에 통과시켰다. 이때 분말의 입사경은 44µm이하였다.

##### 2-2. 전극의 제조

전극 제조는 80wt%의 정극 활물질, 도전재인 sp-270 15wt%와 N-methylpyrrolidone (NMP)용매에 녹인 5wt%의 polyvinylidene fluoride(PVDF) 결합제를 균일하게 혼합한 다음, 가로 세로 각각 2cm의 Al foil에 도포하고, 10시간 동안 100°C로 진공 건조하여 제조하였다. 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 LiClO<sub>4</sub> 전해질을 용해시킨 전해액을 사용하였다.

### 2-3. 정극 활물질의 결정구조 분석

전극 제조에 사용된 각각의  $\text{LiZn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  분말을 Rigaku사의 Dmax/1200 X-선 회절 분석기를 사용하여 결정 구조를 분석하였다. 이 때 측정 조건으로 주사범위( $=2\theta$ )는  $5^\circ \sim 70^\circ$ 였고, 주사 속도는  $5^\circ/\text{min}$ 이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화시킨  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $1.5405\text{\AA}$ )선이였다.

### 2-4. 열분석 시험

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 와  $\text{LiZn}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 에 대하여 열처리전의 열적 안정성을 분석하기 위하여 Redcroford사의 STA-1640을 이용하여 열적 안정성을 분석하였다. 이 때 측정 조건으로 온도 범위는  $100^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 였고, 온도 상승 속도는  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 이었다.

### 2-5. 전기화학적 특성 실험

$\text{LiZn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  정극 활물질의 전기화학적 특성 측정을 위해 아르곤 분위기의 glove box내에서 구성된  $\text{LiZn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4/\text{Li}$  cell에 대해 Zahner Elektrik사의 IM6 Impedance Measurement System를 이용하여 AC 임피던스를 측정하였으며, 이때 주파수 범위는  $10\text{mHz} \sim 2\text{MHz}$ 이었고, 진폭은  $10\text{mV}$ 이었다. 그리고,  $4.3\text{V} \sim 3\text{V}$  범위에서  $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 충방전 특성을 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 정극 활물질의 결정구조 분석

그림 1은 Zn 치환량의 변화에 따라 제조된  $\text{LiZn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ) 정극 활물질의 결정구조를 분석하기 위하여 측정된 X-선 회절 패턴의 결과이다. 제조된 정극 활물질은 cubic형상을 기초로

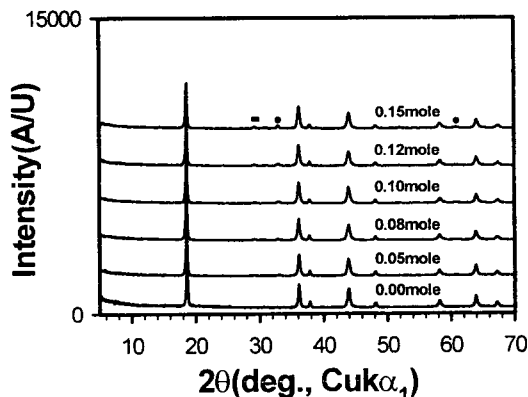
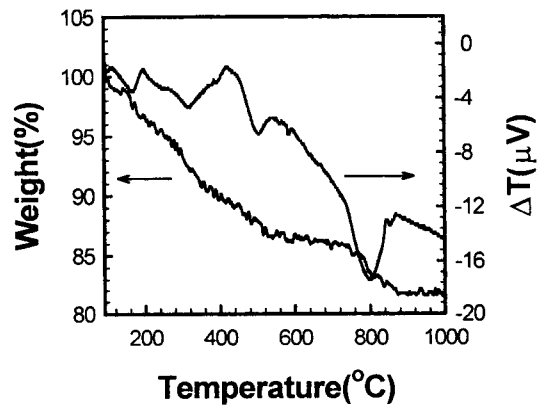


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of  $\text{LiZn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  powder.

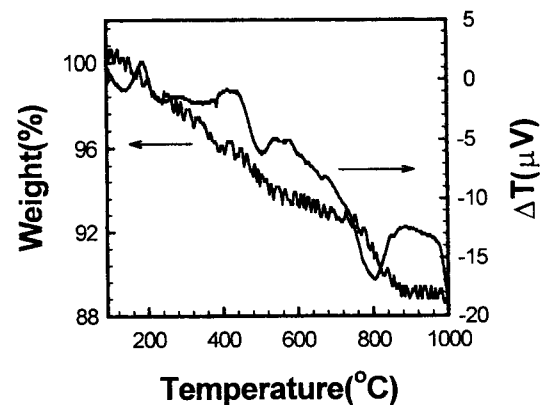
한 spinel 구조가 형성되었음을 알 수 있었다. 그러나, Zn 치환량이 점점 증가함에 따라  $\text{LiZn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  이외의 다른 피크들( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ (■ 표시),  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ (● 표시))이 생겨나고 있음을 알 수 있다. 이것은 Zn 치환량이 증가하므로써 Mn의 일부에 치환된 Zn 양이 온들이 Mn 자리를 완전히 차지하지 못하고 다른 반응물을 생성한 것으로 판단된다. 정극 활물질의 전기화학적 특성은 결정 구조의 성장 정도와 밀접한 관계가 있는 것으로 보고되고 있는데, 본 연구에서 제조된  $\text{LiZn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  정극 활물질들은 Zn 양이온의 치환량에 따라 결정 구조의 성장 정도가 달라져 전기화학적 특성도 변화할 것으로 판단된다<sup>3,5)</sup>.

### 3-2. $\text{LiZn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 정극 활물질의 열적 안정성 분석

그림 2 (a), (b)는 Zn 양이온이 치환되지 않은



(a)



(b)

Fig. 2. Thermogravimetric-Differential thermal analysis of  $\text{LiZn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ .

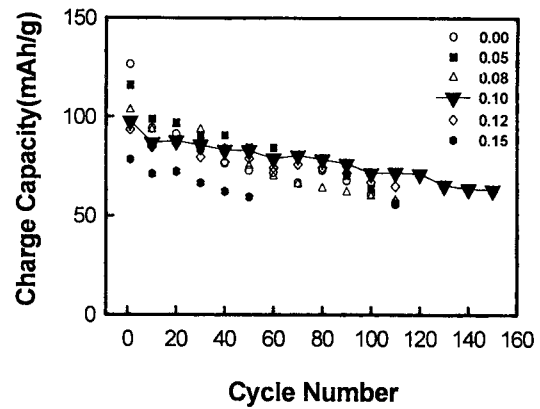
(a)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (b)  $\text{LiZn}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 Zn 양이온이 치환된 물질중에 대표적으로 LiZn<sub>0.1</sub>Mn<sub>1.9</sub>O<sub>4</sub>에 대하여 열적 안정성을 조사하기 위하여 Thermogravimetric-Differential thermal analysis(TG-DTA) 분석을 행한 결과를 나타내고 있다. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 LiZn<sub>0.1</sub>Mn<sub>1.9</sub>O<sub>4</sub> 모두 800℃까지 연속적으로 질량 감소와 흡열·발열 피크가 발생하였고, 800℃에서 큰 폭의 흡열 피크가 발생하는 것을 알 수 있었다. 이러한 반응 피크는 연속적인 반응이 일어나다가 800℃에서 큰 폭의 흡열 피크가 발생하면서 정극 활물질이 형성되는 것을 의미한다. 그림 2의 결과에 따라 sol-gel법에 의하여 제조된 정극 활물질은 단순한 반응 과정<sup>3)</sup>에 의하여 생성되는 것에 비하여 본 연구에서 제조된 정극 활물질은 복잡한 반응 과정을 거치면서 생성됨을 알 수 있었고, 800℃가 열처리 온도로 적합함을 알 수 있었다.

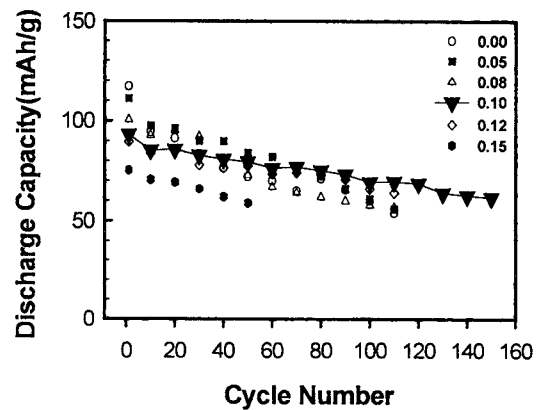
### 3-3. LiZn<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>/Li Cell의 충방전 특성

그림 3 (a), (b)는 800℃의 온도에서 제조된 LiZn<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>(0≤x≤0.15) 정극 활물질들의 충방전 특성을 알아보기 위하여 0.1mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 충방전을 행하였을 때의 충방전 용량을 나타내고 있다. LiZn<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>(0≤x≤0.15)에서 x값이 증가함에 따라 초기 충방전 용량이 점점 감소하였다. LiZn<sub>0.1</sub>Mn<sub>1.9</sub>O<sub>4</sub> 정극 활물질은 첫 번째 사이클의 충방전 용량은 100mAh/g으로 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiZn<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.95</sub>O<sub>4</sub>, LiZn<sub>0.08</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> 정극 활물질에 비하여 낮은 충방전 용량을 나타냈지만, 100번째 사이클 이후에는 70mAh/g의 충방전 용량을 나타내며, 우수한 사이클 안정성을 나타내었다. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 정극 활물질에서, Mn<sup>3+</sup> 양이온은 충방전 용량에 크게 기여하기도 하지만, 충방전 동안에 전해액과 화학적 반응을 일으켜 용량 감소의 주요한 원인이 되기도 한다. 이러한 Mn<sup>3+</sup> 양이온 자리의 일부를 Zn<sup>2+</sup>가 치환되므로써 충방전 용량은 감소하지만, 전해액과의 화학적 반응이 감소하여 충방전 용량이 안정하게 되는 것으로 판단된다.

그림 4는 LiZn<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>(0≤x≤0.15) 정극 활물질들의 충방전 효율을 나타내고 있다. 그림 4에서 보면, 제조된 LiZn<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>(0≤x≤0.15) 정극 활물질 모두 첫 번째 사이클에서 90%이상의 높은 충방전 효율 보였고, 10번째 사이클 이후에는 충방전 효율이 95%이상으로 안정화되었다. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 첫 번째 사이클 충방전 효율은 90%를 보였지만, Mn 양이온 자리에 Zn 양이온이 치환된 물질들은 94%이상의 높은 충방전 효율을 나타내므로써 Zn 양이온이 치환됨에 따라 충방전 효율이 증가하는 것을 알 수



(a)



(b)

Fig. 3. Charge/discharge capacity of LiZn<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>. (current density: 0.1mA/cm<sup>2</sup>, potential range: 3.0V~4.3V)

(a) charge capacity (b) discharge capacity

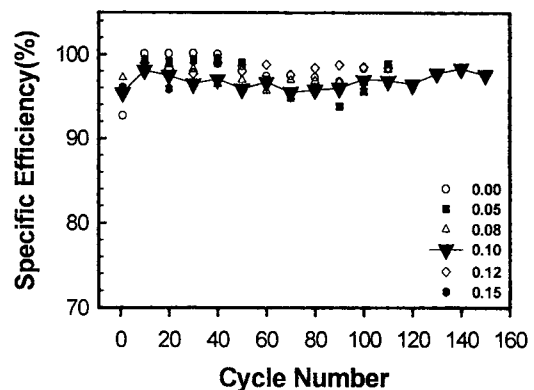


Fig. 4. Charge/discharge efficiency of LiZn<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> cathode materials

있었다. 이러한 원인은  $Mn^{3+}$  양이온 자리의 일부를 이온 반경이 큰  $Zn^{2+}$  양이온이 차지하므로써  $Li^+$ 의 intercalatio/deintercalation이 용이해지기 때문으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 제조한  $LiZn_xMn_{2-x}O_4 (0 \leq x \leq 0.15)$  정극 활물질에 대한 X-선 회절 분석 및  $LiZn_xMn_{2-x}O_4/Li$  cell의 전기화학적 특성을 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. X-선 회절 분석 결과,  $LiZn_xMn_{2-x}O_4$  정극 활물질은 모두 cubic 구조에 기초한 spinel 구조가 형성되었다. 그러나, Zn 치환량이 점점 증가함에 따라  $LiZn_xMn_{2-x}O_4$  이외의 다른 피크들이 생겨났다.
2.  $LiMn_2O_4$ 와  $LiZn_{0.1}Mn_{1.9}O_4$  정극 활물질의 열처리 전의 열적 안정성을 분석한 결과, 두 정극 활물질 모두 800°C까지 질량 감소와 흡열·발열 피크가 계속적으로 일어나면서 복잡한 반응 과정을 거치는 것을 확인하였고, 800°C에서 큰 폭의 흡열 반응 피크가 발생함에 따라  $LiZn_xMn_{2-x}O_4$  정극 활물질의 열처리 온도는 800°C가 적합함을 확인하였다.
3. 충방전 시험에서는  $LiZn_{0.1}Mn_{1.9}O_4$  정극 활물질이 첫 번째 사이클에서는 100mAh/g, 100번째 사이클 이후에는 75mAh/g 정도로 우수한 사이클 안정성을 보였고, 충방전 효율은 10번째 사이클 이후에 95% 이상을 나타냈다.

#### 참고문헌

1. D. Peramunage and K. M. Abraham, "Preparation and Electrochemical Characterization of Overlithiated Spinel  $LiMn_2O_4$ ," J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 4, pp. 1131-1136, 1998.
2. W. Liu, G. C. Farrington, F. Chaput and B. Dunn, "Synthesis and Electrochemical Studies of Spinel Phase  $LiMn_2O_4$  Cathode Materials Prepared by the Pechini Process," J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 3, pp. 879-884, 1996.
3. 정인성, 구할본, "용매로써 물을 사용한 Sol-Gel 법에 의해 제조된  $LiMn_2O_4$  정극 활물질의 전기화학적 특성", 전기전자재료학회 논문지, Vol. 12, No. 3, pp. 229-235, 1999.
4. Li Guohua, H. Ikuta, T. Uchida and M. Wakihara, "The Spinel Phases  $LiM_xMn_{2-x}O_4$  (M=Co, Cr, Ni) as the Cathode for Rechargeable Lithium Batteries," J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 1, pp. 176-182, 1996.
5. 정인성, 송희용, 이 진, 박계춘, 박복기, 구할본, "열처리 조건에 따른  $LiMn_2O_4$  정극 활물질의 결정 구조와 전기화학적 특성의 변화", 전기전자재료학회 논문지, Vol. 12, No. 4, pp. 354-360, 1999.