

졸-겔법과 고상반응법에 의해 제조된 Li ion 전지용 LiMn_2O_4 정극재료 특성

김국태 · 심영재

경상대학교 공과대학 무기재료공학과, 생산기술연구소

Characteristics of LiMn_2O_4 Cathode Material Prepared by Sol-Gel and Solid State Methods for Li Ion Battery

Guk Tae Kim and Youngjae Shim

Dept. of Inorganic Materials Eng. and Research Institute of Industrial Technology
Gyeongsang National University, Gyeongnam, 660-701

(1997년 1월 24일 받음, 1997년 4월 24일 최종수정본 받음)

초 록 Li ion 전지용 LiMn_2O_4 분말을 졸-겔법과 고상반응법으로 제조하여 분말의 특성과 전지의 특성을 비교하였다. 졸-겔법에 의해 제조된 LiMn_2O_4 분말은 고상반응법에 의해 제조된 분말보다 낮은 온도에서 합성이 가능하고, 균질하고 작은 입자들로 구성되어 있으며, Li stoichiometry가 우수하여 전지의 방전용량이 크나 양이온 혼합도가 높아 전지의 내부저항이 크게 나타났다. 졸-겔법은 높은 Li stoichiometry와 균질한 입자 크기를 갖는 LiMn_2O_4 분말 제조에 적당한 것으로 생각되며, 전지의 내부저항 문제는 분말의 하소온도와 냉각속도의 조절에 의해 가능할 것으로 판단된다.

Abstract Two kinds of LiMn_2O_4 powder for Li ion battery were prepared by conventional solid state and sol-gel methods, and the characteristics of the powder and Li ion batteries by two methods were compared with each other. Using sol-gel method, LiMn_2O_4 powder could be synthesized at lower temperature than that by solid state method, and the powder showed uniform, small particles, better Li stoichiometry, and higher degree of cation mixing. Li ion battery made by sol-gel processed LiMn_2O_4 powder showed better discharge capacity but higher internal resistance compared to that made by solid state method. It is suggested that internal resistance of the battery can be improved by controlling calcination temperature and cooling rates.

1. 서 론

오늘날 첨단 전자 산업의 발달은 전자 장비의 소형화와 경량화를 가능하게 하여 휴대용 전자 기기의 사용이 증가되고 있다. 이러한 휴대용 기기의 전원으로 높은 에너지 밀도를 가진 전지의 필요성이 증가되어 리튬이차전지의 연구가 활발하게 진행되고 있다¹⁾.

리튬이차전지는 부극(anode)으로 리튬이나 탄소를 사용하고 정극(cathode)으로는 chalcogenide 화합물을 사용하고 있다. 그러나, 부극으로 리튬을 사용할 경우 dendrite의 형성으로 인한 전지 단락에 의해 폭발할 위험성이 있다. 이러한 문제점의 해결을 위해 부극재료는 리튬 금속 대신 탄소로 대체되어가고 있고, 정극 재료로서는 LiMn_2O_4 ²⁾, LiCoO_2 ³⁾, LiNiO_2 ^{4,5)}, LiMnO_2 ⁶⁾ 등이 연구되고 있다. 이들 중 LiCoO_2 는 실온에서 $10^{-2} \sim 1\text{S/cm}$ 정도의 전기 전도도, 높은 전지 전압, 우수한 전극 특성을 보이지만 가격이 비싼 단점이 있는 반면, LiNiO_2 는 제조하기가 어려운 문제점이 있다. 이들 재료에 비하여 LiMn_2O_4 는 제조 방법이 비교적 간단하고, 높은 전지전압, 긴 수명, 무독성, 자원이 풍부하여 가격이 저렴하다는 등의 많은 장점이 있어 상용화에 적합한 물질이다.

LiMn_2O_4 는 스피넬 구조를 갖는 물질로서, 출발물질, 하소 온도, 열처리 온도, 냉각 속도 등에 따라 격자 상수, 양이온 혼합도, 입자 형태 등이 변하여 전기 화학적 특성에 영향을 주어 제조 공정에 세심한 주의가 필요한 물질이다. 일반적으로 LiMn_2O_4 를 고상 반응법으로 제조하는 경우 출발 물질들을 물리적으로 혼합·분쇄하기 때문에 구성 성분들의 혼합 상태 및 입자 크기의 불균질성, Li_2MnO_3 , Mn_2O_3 , LiMnO_2 등의 2차상들이 생성될 수 있는 문제점들이 있다. 실제로, 입자 크기 및 균질성은 전기 화학적 특성에 영향을 미치며, 이차상들은 전지의 용량을 감소시킬 수 있는 요인들 중 하나로 작용할 수 있어, 이러한 문제점들을 해결할 수 있는 LiMn_2O_4 의 새로운 합성 방법이 필요하다.

Barboux⁷⁾, Tsumura⁸⁾ 등이 졸-겔법을 사용하여 LiMn_2O_4 를 합성하였으며, 이들은 졸-겔 방법에 의해 합성한 LiMn_2O_4 분말에서 리튬과 망간의 혼합이 원자단위로 이루어지며, 입자 크기가 작고 균질한 입자 형상이 잘 조절된 분말을 낮은 온도에서 합성하였다. 현재까지 LiMn_2O_4 의 합성은 고상반응법에 의해 주로 이루어지고 있으며, 졸-겔법에 의해 제조된 LiMn_2O_4 분말을 이용한 전지 특성 연구는 많이 이루어지지 않고 있다.

본 연구에서는 여러 가지 장점을 갖는 졸-겔법에 의해

LiMn_2O_4 를 합성하여 고상반응법에 의해 합성된 LiMn_2O_4 분말의 특성과 전지 특성을 비교하여, 졸-겔법에 의해 LiMn_2O_4 의 합성 가능성과 졸-겔법에 의해 LiMn_2O_4 를 합성할 때의 문제점 등에 대하여 연구를 하고자 한다.

2. 실험 방법

LiMn_2O_4 분말을 고상반응법과 졸-겔법의 두 가지 방법으로 합성하였다. 고상반응법에서는 Aldrich사의 Li_2CO_3 와 MnO_2 를 몰 비로 1 : 4로 칭량한 후 에탄올을 용매로 사용하여 24시간 동안 혼합하였다. 혼합 후 건조된 분말을 분당 4°C 의 승온 속도로 450°C 로 올린 후 50시간 동안 예비 열처리하였다. 열처리된 분말을 550°C , 650°C , 750°C , 850°C 에서 24시간동안 하소하여 LiMn_2O_4 분말을 합성하였다. 이때 승온과 냉각은 분당 2°C 로 행하였다.

졸-겔법에 의한 LiMn_2O_4 분말 합성은 Aldrich사의 lithium acetate dihydrate($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)와 manganese acetate tetra-hydrate($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)를 몰비로 1 : 2로 칭량한 후 증류수에 용해시킨 후, 입자의 응집을 방지하기 위해 Fluka사의 분자량 10,000인 polyethylene glycol($\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$)을 첨가하고 HNO_3 를 첨가하여 pH를 2로 조절한 용액을 사용하였다. 용액을 120°C 로 유지된 silicon oil bath에서 물을 증발시켜 졸을 형성하였다. Silicon oil bath의 온도를 140°C 로 상승시킨 후 유기물을 태우고 난 분말을 공기 중에서 300°C 로 12시간 열처리한 후 550°C , 650°C , 750°C , 850°C 에서 3시간 및 24시간 하소하여 LiMn_2O_4 분말을 합성하였다.

합성분말의 열분해과정은 Setaram사의 Labsys™ TG-DTA16 model을 이용 TG-DTA를 분석하여 관찰하였다. 하소 분말에 존재하는 상을 확인하기 위해 Philips사의 X-선 회절장치를 사용하였다. X-선 회절분석은 $\text{CuK}\alpha$ radiation을 사용하여 분당 3° 의 주사속도로 $10^\circ \sim 80^\circ$ 의 2θ 범위에서 행하였다. X-선 회절의 (311)면과 (111)면의 강도비를 이용하여 양이온 혼합도를 계산하였으며, Rietveld 방법을 이용하여 격자상수를 구하였다. 합성된 입자 형상은 JEOL사의 JSM-6000 model 주사전자현미경으로 관찰하였다.

전극의 제조를 위해 도전재는 Gulf oil사의 acetylene black과 Lonza KS-6의 흑연을, 결합제는 poly-vinylidene fluoride(PVDF)를, 그리고 용매는 n-methyl pyrrolidone(NMP)을 사용하였다. PVDF를 NMP에 용해시킨 다음 LiMn_2O_4 분말과 도전재를 첨가한 후 교반기로서 2시간동안 200rpm으로 교반시켜 slurry를 제조하였다. 이때 LiMn_2O_4 분말 : 도전재 : 결합제는 질량비로 82 : 15 : 3으로 하였다. 그리고, 사용된 도전재는 acetylene black과 LonzaKS-6를 무게비로 1 : 2을 이용하였다.

제조된 slurry는 doctor blade방법으로 Al foil위에 도포한 후, 110°C 로 유지된 건조기에서 1시간 동안 건조시켰다. 건조된 전극은 twin roller를 사용하여 $110 \sim 120 \mu\text{m}$ 의 두께로 압착한 다음 $2 \times 3 \text{cm}^2$ 넓이로 절단하여 전극을 제조하였다. Aluminum terminal을 전기용접기를 사용하여 전

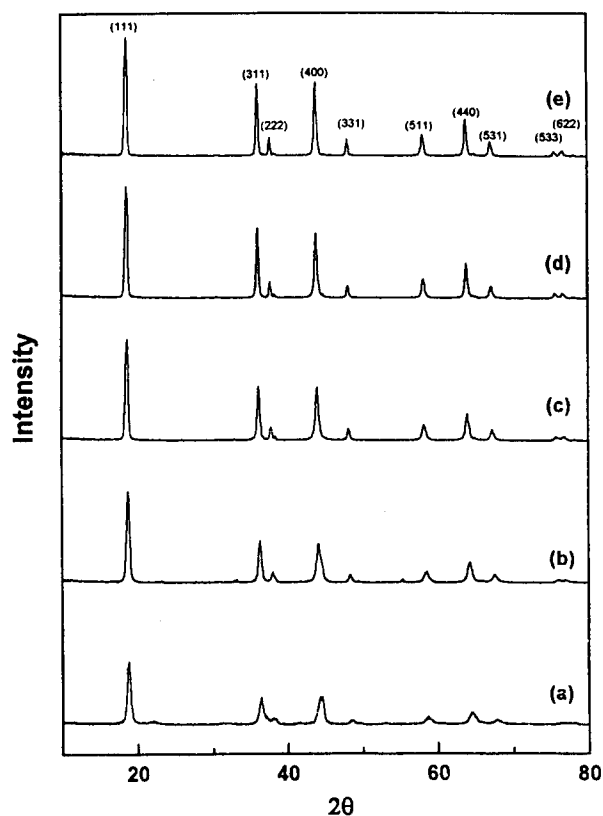


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of LiMn_2O_4 powder calcined at various temperatures prepared by solid state reaction. (a) 450°C , (b) 550°C , (c) 650°C , (d) 750°C , (e) 850°C

극에 용접 후 진공에서 100°C 로 12시간 동안 건조하여 전극을 제조하였다.

리튬이온전지의 전해질로는 1.5mol Lithium percholate in propylene carbonate/Dimethoxy ethane(1 : 1)를 사용하였고, separator는 Hoechst사의 Celgard 2500을 사용하였다. 그리고 기준전극과 상대전극은 금속 리튬 foil을 사용하여, Ar분위기의 glove box내에서 3-electrode glass cell을 구성하였다.

순환전위전류법(Cyclic Voltammetry)과 충방전 실험을 행하여 리튬이온전지의 특성을 관찰하였다. 고상반응법과 졸-겔법에 의해 750°C 에서 합성된 LiMn_2O_4 분말을 사용한 전극의 전기화학적 특성을 살펴보기 위해 Jahner Electrics사의 IM6를 사용하여 순환전위전류법을 행하였다. 전위 영역은 $3\text{V} \sim 4.5\text{V}$ vs. Li/Li^+ 로 하였고, 주사속도는 $0.1\text{mV}/\text{sec}$ 로 2회 충방전하였다. 충방전실험은 Maccor사의 Multi-cycle Charger/Discharger를 사용하여 전지의 cycle특성을 비교하였다. 전압영역은 $3.5\text{V} \sim 4.35\text{V}$ vs. Li/Li^+ 로 하였고, 전류밀도는 정전류로 $0.25\text{mAh}/\text{cm}^2$ 로 하여 10회 충방전하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1과 2는 고상반응법과 졸-겔법으로 합성한 LiMn_2O_4 분말들의 X-선 회절 분석 결과이다. 고상반응법의 경우 스피넬 구조의 LiMn_2O_4 상은 450°C 에서 형성되기 시작하

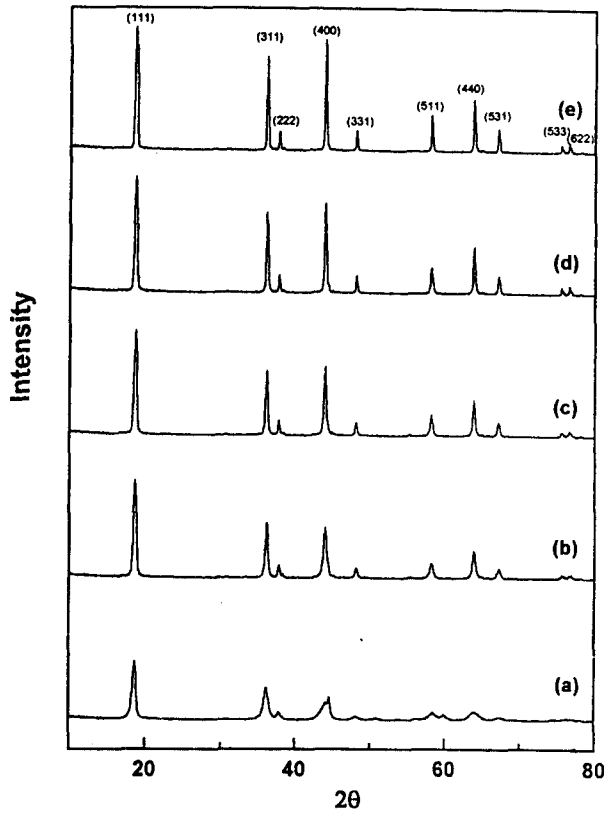


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of LiMn_2O_4 powder calcined for 3hrs at various temperatures prepared by sol-gel method. (a) 300°C, (b) 550°C, (c) 650°C, (d) 750°C, (e) 850°C

며 하소온도가 증가함에 따라 점차 발달하고 있다. 졸-겔법에 의해 합성된 분말에서 스피넬상의 생성이 시작되는 온도는 고상반응법에 비해 100°C 정도 낮은 온도에서 이루어지는 것을 알 수 있으며 하소 온도가 증가할수록 스피넬상이 발달하는 것을 알 수 있다. 졸-겔법으로 합성한 LiMn_2O_4 분말들은 모든 하소 온도에 대하여 X-선 회절 분석 결과 및 전자현미경사진은 제시하지 않았으나 LiMn_2O_4 상의 형성 및 발달은 하소시간의 변화에 관계없이 비슷하였으며 다만 분말의 입자 크기에만 변화를 보였다. Fig. 3의 TG-DTA 열분석에서도 졸-겔법에서는 300°C 이상에서 유기물의 분해와 동시에 스피넬상 LiMn_2O_4 의 생성이 시작되었지만, 고상반응법에서는 400°C 부근에서 Li_2CO_3 의 CO_2 분해 반응 후, 450°C 부근에서 LiMn_2O_4 상이 생성되는 것을 보여주고 있다¹⁰⁾. 그리고 고상반응법의 경우 560°C 부근에서 반응하지 않은 MnO_2 상이 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 상으로 상전이 영역을 확인할 수 있었고, 950°C에서는 고상반응법과 졸-겔법 모두 입방 스피넬 LiMn_2O_4 상이 O_2 의 분해로 육방 스피넬 $\text{LiMn}_2\text{O}_4-x$ 상으로 전이하였다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 LiMn_2O_4 분말의 격자상수 값은 하소온도가 증가함에 따라 증가하여 일정 온도 이상에서는 증가가 멈추고 일정한 값을 유지하였다. 일정한 격자상수에 해당하는 온도는 스피넬상의 성장이 완료되는 온도로 생각할 수 있다. 750°C에서 고상반응법에 의해 제조한 분말, 졸-겔법에 의해 3시간 및 24시간 하소한 분말의 격자

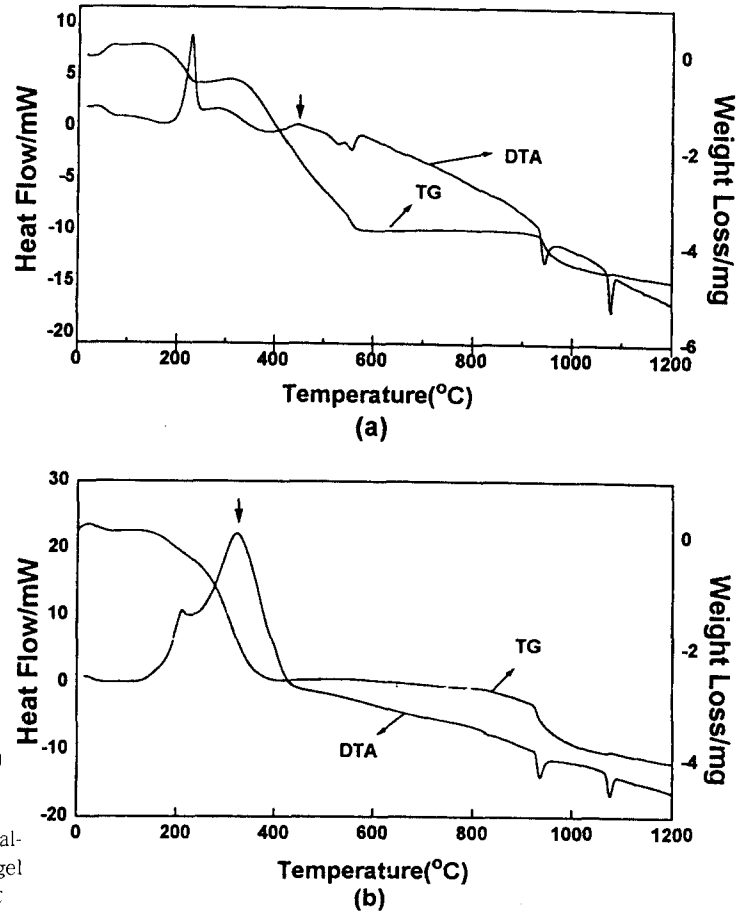


Fig. 3. (a) TG-DTA curve of sample prepared by solid state reaction. (b) TG-DTA curve of sample prepared by sol-gel method.

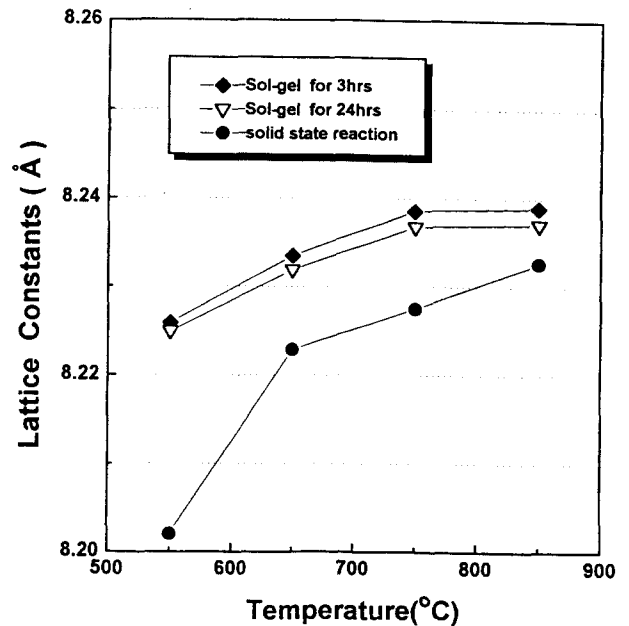


Fig. 4. The variation of calculated lattice constants of LiMn_2O_4 powder by Rietveld analysis as a function of calcination temperatures.

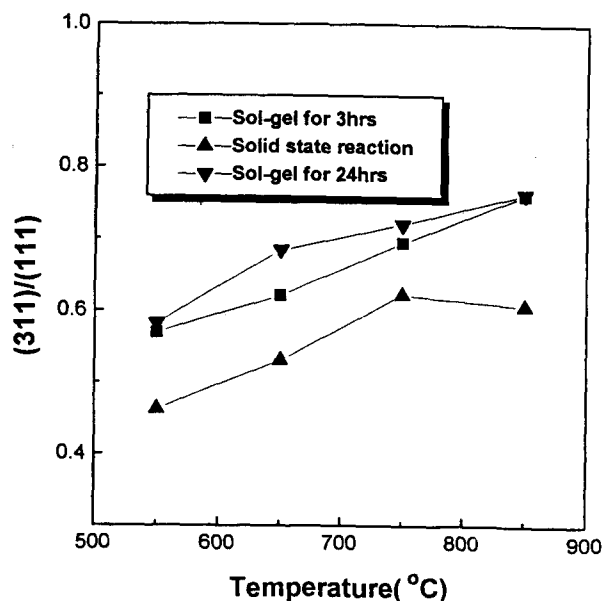


Fig. 5. The degree of cation mixing of LiMn_2O_4 as a function of calcination temperatures.

상수 값은 각각 8.228 Å, 8.239 Å, 8.237 Å 이다.

LiMn_2O_4 분말의 격자상수는 하소온도와 제조방법에 따라 크게 변하는 것으로 알려져 있다¹¹⁾. 일반적으로 $\text{LiMn}_2\text{O}_4 \leftrightarrow \lambda\text{-MnO}_2([\text{Mn}_2]\text{O}_4)$ 간의 상전이는 구조의 변화없이 Li 이온의 출입에 의해서 가능하며, Li 이온의 양에 의해 격자상수가 달라진다. $[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ 와 LiMn_2O_4 는 각각 8.03 Å, 8.24 Å 의 이론적인 격자상수 값을¹²⁾ 가지므로 리튬이 부족한 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 는 8.03 Å ($x=1$)에서 8.24 Å ($x=0$) 사이의 격자상수를 갖는 것으로 볼 수 있다.

위와 같은 가정에서, 750°C 에서 고상반응법, 졸-겔법 3시간 및 24시간 하소한 분말의 Li stoichiometry는 $\text{Li}_{0.940}\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_{0.993}\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_{0.985}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 으로 나타낼 수 있다. 이와같이 졸-겔법에 의하여 합성한 LiMn_2O_4 분말의 경우 고상반응법에서 보다 Li stoichiometry가 높으므로 출입 가능한 Li 이온의 양이 많아 전지의 방전용량이 높을 것으로 예측된다.

스피넬 구조에서 Mn 이온들이 4배위 또는 6배위 자리에 위치하는 것은 하소 온도, 냉각속도, 그리고 Li : Mn의 몰비 등의 제조 조건에 따라 변하는 것으로 알려져 있다^{11, 13)}. Mn 이온들이 4배위 또는 6배위 자리에 위치하는 비율을 양이온 혼합도(degree of cation mixing)이라고 말하며, X-선 회절의 (311)/(111) 강도비를 이용하여 양이온 혼합도를 측정하고 있으며, Mn 이온이 모두 6배위 자리에 위치할 때 (311)/(111) 강도비의 값이 0.37이며, Mn 이온이 10% 정도가 4배위에 위치할 때의 값은 0.47이다¹³⁾.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 모든 하소 온도에서 양이온 혼합도는 고상반응법 및 졸-겔법에 의해 제조된 분말은 모두 이론치 보다 높게 나타났으며, 이들 중 졸-겔법에 의해 제조된 분말의 양이온 혼합도가 고상반응법에 의해 제조된 분말의 것 보다 높게 나타났다. 750°C 에서 하소한 분말의 양이온 혼합도를 참고문헌^[13]을 참조하여 계산하면 고상

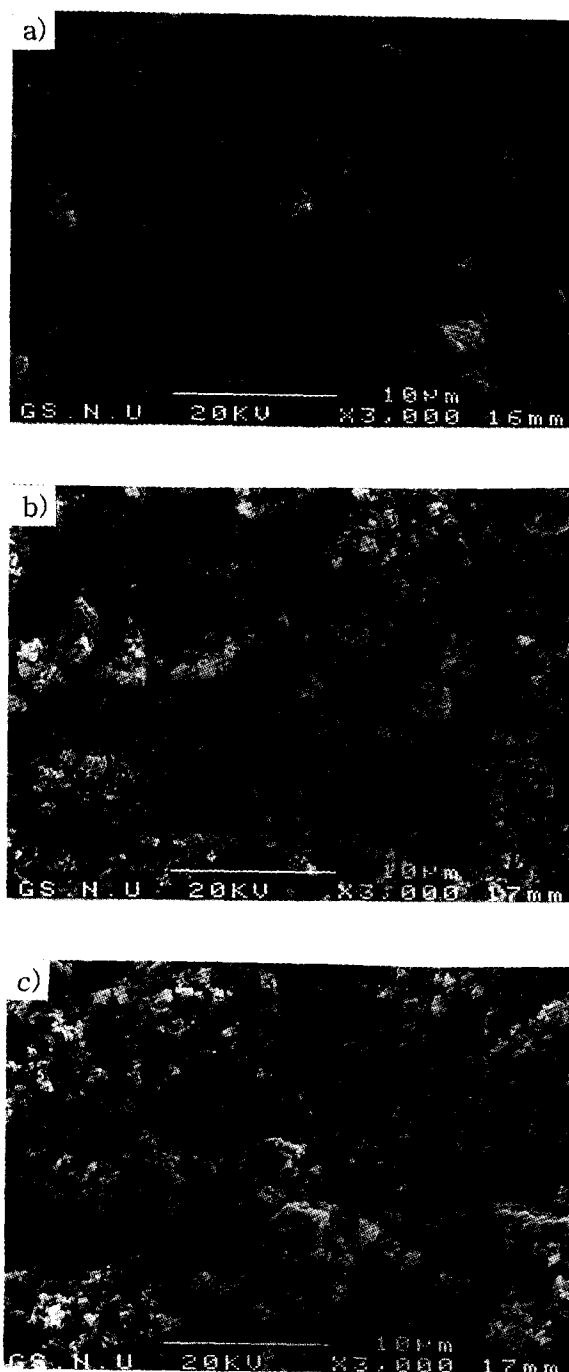


Fig. 6. SEM photographs of LiMn_2O_4 powder calcined at various temperatures prepared by solid state reaction. (a) 450°C, (b) 650°C, (c) 750°C

반응법에 의해 제조한 분말의 경우 약 25% 정도이며 졸-겔법으로 제조하여 3시간, 24시간 하소한 분말의 경우 각각 33% 및 35%이다.

스피넬 구조의 LiMn_2O_4 에 존재하는 Mn 이온은 Mn^{3+} , Mn^{4+} 의 두 종류의 가전자로 존재하며, 리튬이온전지가 충방전시 $\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$, $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$ 로 산화-환원을 하게 된다. 이때, 4배위 자리에 있는 Mn 이온은 주위에 있는 산소와 강한 공유결합을 하고 있어 6배위 자리에서 보다 산화-환원반응이 일어나기 위해서 높은 에너지가 필요하게 된다. 한편 충방전시 4배위 자리에 있는 Mn 이온은 Li 이온

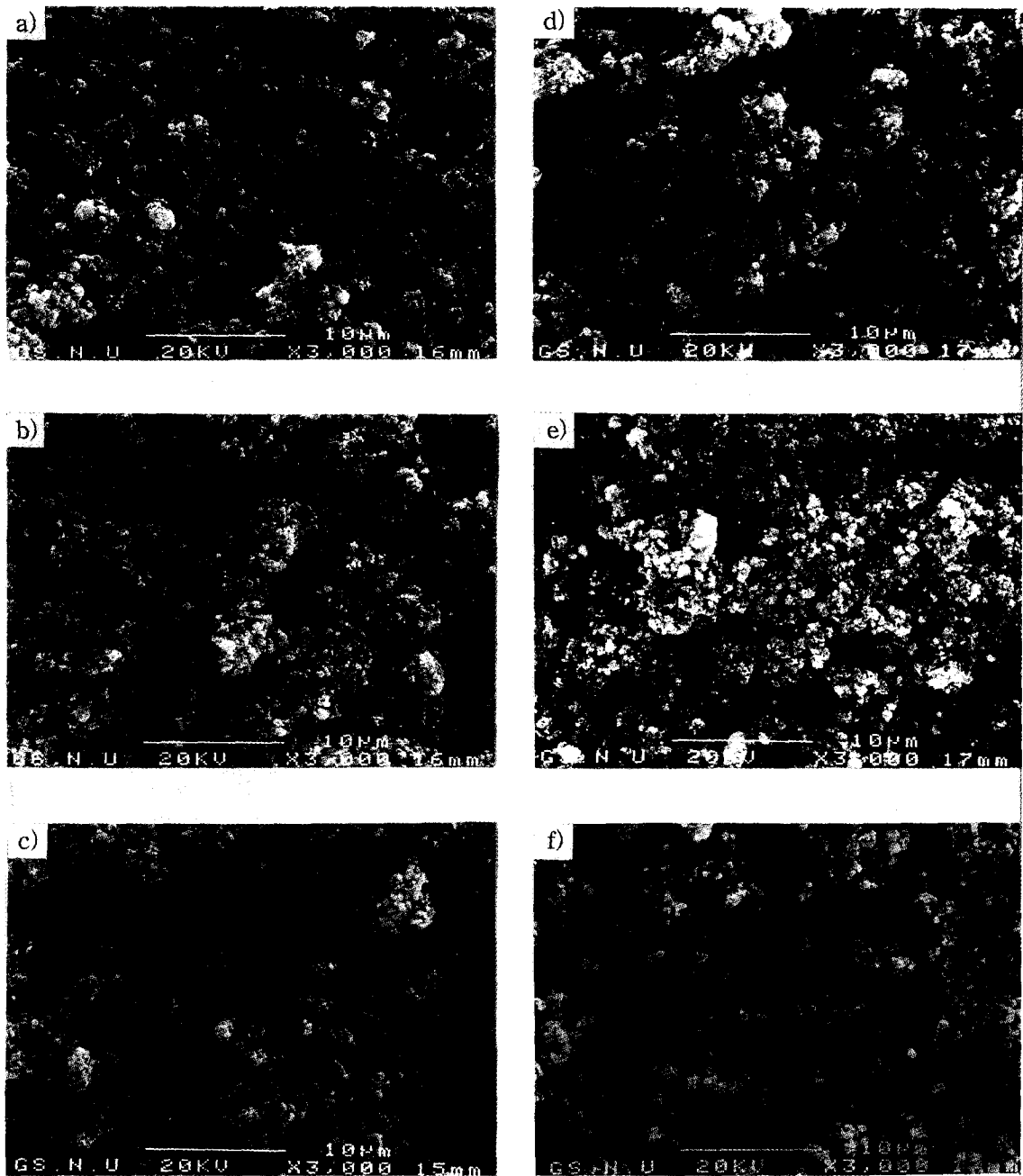


Fig. 7. SEM photographs of LiMn_2O_4 powders calcined for 3hrs and 24hrs at various temperatures prepared by sol-gel method. 3hrs: (a) 450°C, (b) 650°C, (c) 750°C 24hrs: (d) 550°C, (e) 650°C, (f) 750°C

의 확산을 어렵게 하여 내부저항의 증가로 인한 리튬이온전지의 cycle 특성을 저하시킨다¹²⁾. 고상반응법 보다 졸-겔법에 의해 제조한 분말의 양이온 혼합도가 약 10% 정도 높은 것으로 보아, 졸-겔법에 의해 제조한 분말의 충방전 에너지가 높을 것으로 예측되나 충방전 cycle 특성은 고상반응법보다 저하될 것으로 생각된다.

Fig. 6은 고상반응법에 의해 제조된 LiMn_2O_4 분말들의 입자 형상들로서 하소 온도에 관계없이 큰 입자들과 작은 입자들이 서로 혼재하고 있다. 하소온도가 증가하면 입자는 전반적으로 자라고 있으나 큰 입자들과 작은 입자들이 서로 혼재된 상태에는 변함이 없다. Fig. 7은 졸-겔법에 의해 합

성된 LiMn_2O_4 분말들의 입자 형상들로서 입자들은 고상반응법으로 제조된 분말들보다 보다 균질성이 우수하고 크기는 작다. 하소 온도가 증가함에 따라 입자의 크기도 증가하고 있다.

졸-겔법으로 제조한 분말은 고상반응법으로 제조한 분말보다 균질하고 작은 입자로 Li 이온이 전극재료인 LiMn_2O_4 구조로 출입시 확산경로가 짧으며, 높은 비표면적은 Li 이온이 출입할 수 있는 면적을 증가시켜 고율의 충방전이 가능할 것으로 생각된다. 한편 리튬이온전지 제조는 LiMn_2O_4 분말과 도전재의 혼합을 하여 Al foil에 도포하는 공정이 필요하다. 이때 도포를 균질하게 하기 위하여 비교적 입자

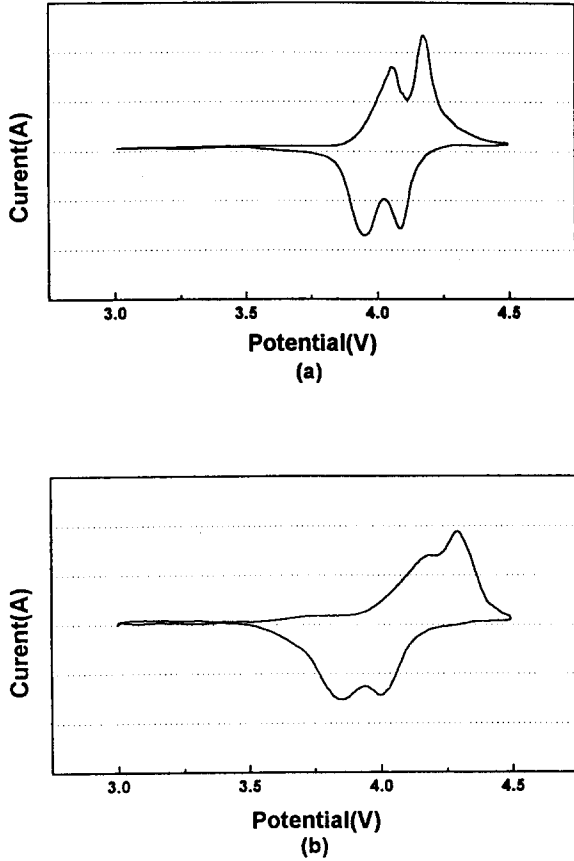


Fig. 8. Cycle voltammograms for Li ion battery made by using LiMn_2O_4 powder synthesized by (a) solid state reaction and (b) sol-gel method

크기가 큰 Lonza KS-6 흑연을 사용하게 된다. Lonza KS-6 흑연의 양은 약 67%를 차지하며 크기가 $6\mu\text{m}$ 정도로 졸-겔법에 의해 제조된 분말의 크기가 적어 도전재와의 접촉이 나빠 전지의 저항이 증가할 것으로 생각되어 도전재의 종류에 대하여서도 검토가 필요하다.

고상반응법과 졸겔법에 의해 750°C 에서 합성된 분말을 사용하여 제조한 리튬이온전지의 산화-환원 에너지를 순환전위전류법으로 측정한 결과는 Fig. 8과 같다. 고상반응법과 졸-겔법에 의해 합성된 분말을 사용한 리튬이온전지의 산화 에너지는 각각 $4.06\text{V}_{\text{Li/Li}^+}$ 와 $4.18\text{V}_{\text{Li/Li}^+}$, $4.18\text{V}_{\text{Li/Li}^+}$ 와 $4.29\text{V}_{\text{Li/Li}^+}$ 이며 환원 에너지 peak는 각각 $4.09\text{V}_{\text{Li/Li}^+}$ 와 $3.96\text{V}_{\text{Li/Li}^+}$, $4.00\text{V}_{\text{Li/Li}^+}$ 와 $3.85\text{V}_{\text{Li/Li}^+}$ 으로 산화-환원 반응이 가역적으로 일어남을 알 수 있었다.

순환전위전류법에서는 상부의 산화 에너지와 하부의 환원 에너지의 두 에너지가 나타난다¹⁴⁾. 이와 같이 산화-환원 에너지가 각각 두 개인 것은 Li이온들이 LiMn_2O_4 상에 출입하는 단계가 둘로 나누어 지기 때문이다. 4배위 자리에 있는 Li이온은 상호간에 척력을 작용하고 있으며, 이웃하는 Li이온의 반을 제거시 첫 번째 에너지가 나타나고, 그리고 가장 가까이 있는 Li이온과 어떠한 상호작용도 하지 않는 나머지 반의 Li이온을 제거함으로써 두 번째 에너지가 나타난다. 두 에너지차는 4배위 자리에 있는 Li이온이 이웃에 있는 이온과의 결합에너지에 의존함으로써 다른 에너지 준위를 가지기 때문이다.

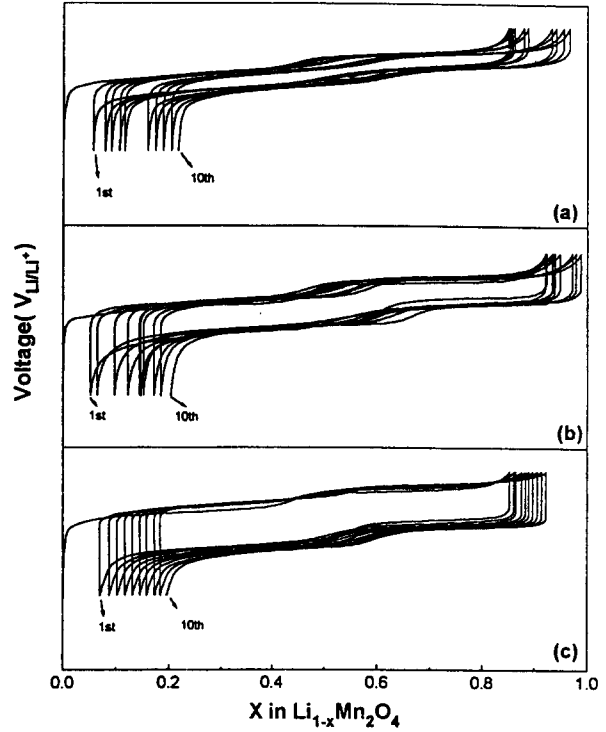


Fig. 9. The charge-discharge curves for the half cell made by LiMn_2O_4 powder prepared by (a) solid state reaction, (b) sol-gel method for 24hrs, (c) sol-gel method for 3hrs at 750°C

Fig. 8에서 보는 바와 같이 졸-겔법과 고상반응법으로 제조된 분말을 사용한 리튬이온전지에서 산화-환원 에너지의 형태는 유사하지만, 산화-환원 에너지 차이는 졸-겔법에 의한 것이 고상반응법에 의한 것 보다 크게 나타났다. 일반적으로 산화-환원 에너지 차이는 전지의 내부저항에 원인이 있다. 즉 내부저항이 큰 경우 Li이온의 격자내로 출입이 어려워 산화-환원 에너지 차이가 크게 된다.

리튬이온전지에서 내부저항의 원인은 크게 두 가지로 들 수 있다. 첫째는 LiMn_2O_4 분말의 특성 즉 양이온 혼합정도이다. 양이온 혼합도가 높아 4배위 자리에 Mn이온이 차지하는 비율이 높을 경우 Li이온의 출입을 어렵게 만들 수 있다. 양이온의 혼합도를 낮추는 방법은 하소 후 냉각을 아주 느리게 하는 방법¹³⁾과 Li/Mn 비율을 조절하는 방법¹¹⁾이 있다. 두 번째는 도전재와 LiMn_2O_4 분말사이의 접촉 문제이다. 도전재와 LiMn_2O_4 분말사이의 접촉이 좋지 않을 경우 Li이온의 격자내의 출입이 어려워져 내부저항이 증가되기 때문이다. 졸-겔법에 의해 제조된 분말의 경우 입자의 크기가 적어 고상반응법에 의해 제조된 분말에 사용되는 도전제보다 입자 크기가 작은 acetylene black 계열의 흑연을 사용하는 것이 바람직하나, 입자 크기가 작은 도전재를 사용할 때 전지 제조의 어려움이 있어 하소 온도를 높혀 입자의 크기를 증가시키면 고상반응법에 사용한 도전재의 사용 가능성도 있을 것으로 사료된다. 전지의 내부 저항을 줄이기 위한 방법에 대한 연구를 현재 행하고 있으며 결과는 추후 발표할 예정이다.

고상반응법과 졸-겔법에 의해 합성된 분말을 사용한 리

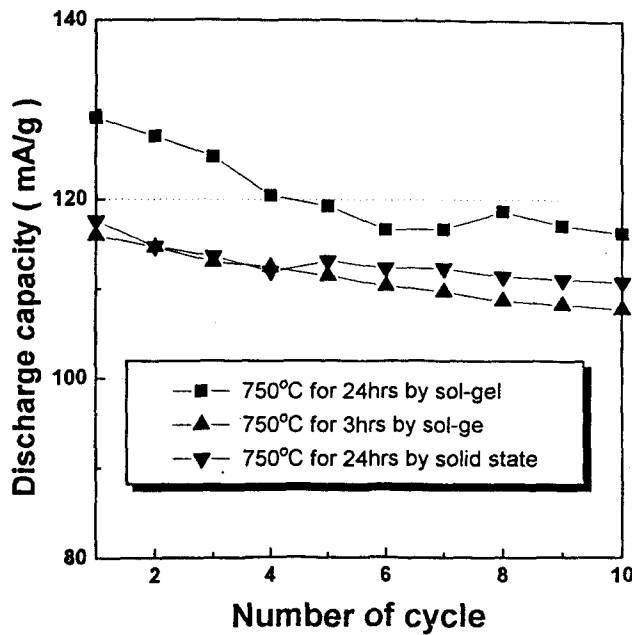


Fig. 10. Discharge capacity vs. cycle number of the half cell made by LiMn₂O₄ powder prepared by (a) solid state reaction, (b) sol-gel method for 3hrs, (c) sol-gel method for 24hrs at 750°C

리튬이온전지를 10회 충방전 시험 결과는 Fig. 9에 나타내었고, 각 cycle에서의 방전 용량을 계산한 결과는 Fig. 10에 나타내었다. 졸-겔법에 의해 제조한 분말을 24시간 하소하여 제조한 전지의 방전 용량이 전체적으로 높게 나타났다. 이는 졸-겔법으로 제조한 분말의 Li stoichiometry가 높게 나타난 것이 원인으로 생각할 수 있다. 한편 졸-겔법에 의해 제조한 분말을 3시간 하소하여 제조한 전지의 방전 용량이 고상반응법 보다 Li stoichiometry가 높으나 방전 용량이 고상반응법에 의해 제조된 전지 보다 낮은 이유는 하소 시간이 짧아 분말의 크기가 미세하여 도전재와의 접촉이 부족하여 내부 저항이 증가한 것으로 사료된다.

4. 결 론

고상반응법과 졸-겔법에 의해 제조된 LiMn₂O₄ 분말 및 리튬이온전지의 전기화학적 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 졸-겔법에 의한 리튬이온전지용 정극재료 LiMn₂O₄ 분말의 합성은 고상반응법보다 100°C 정도 낮은 온도에서 가능하였으며, 합성된 분말은 입자의 크기가 균질하고 크기가 작았다.

2) 졸-겔법에 의해 합성된 LiMn₂O₄ 분말의 Li stoichiometry가 고상반응법에 의해 합성된 LiMn₂O₄ 분말보다 우수하여, 이를 사용하여 제조한 리튬이온전지의 방전 용량이 우수하게 나타났다.

3) 졸-겔법에 의해 합성된 LiMn₂O₄ 분말의 양이온 혼합도와 도전재와의 접촉 문제는 전지의 내부 저항을 크게 하는 원인이 되었다. 전지의 내부 저항을 적게 하기 위하여 하소 후 냉각속도의 조절과 높은 온도에서 하소를 하여 입자의 크기를 증가시키는 것이 효과적일 것으로 생각된다.

4) 졸-겔법을 이용한 정극재료 LiMn₂O₄ 분말 제조 가능성을 확인하였으며, 내부저항을 줄일 수 있는 공정상의 문

제점의 해결 방법에 대한 추가 연구가 필요하다.

참 고 문 헌

1. K. Brandt, "Practical batteries based on the SWING system," *J. Power Sources.*, **54**, 151~154 (1995)
2. G. Pistoia and D. Zane, "Some Aspects of LiMn₂O₄, Electrochemistry in the 4 Volt Range," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(8) 2551~2557 (1995)
3. J. N. Reimers, J. R. Dahn, U. von Sacken, "Effects of Impurities on the Electrochemical Properties of LiCoO₂," *J. Electrochem. Soc.*, **140**(10) 2752~2754 (1993)
4. W. Li, J. N. Reimers and J. R. Dahn, "In situ X-ray diffraction and electrochemical studies of Li_{1-x}NiO₂," *Solid State Ionics.*, **67**, 123 ~ 130, (1993)
5. J. R. Dahn, U. von Sacken, M. W. Juskow, and H. Al-Janaby "Rechargeable LiNiO₂/Carbon Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **138**(8) 2207~2211 (1991)
6. I. Koetschau, M. N. Richard, and J. R. Dahn, J. B. Soupart and J. C. Roguish, "Orthorhombic LiMnO₂ as a High Capacity Cathode for Li-Ion Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(9) 2906~2910 (1995)
7. P. Barboux, J. M. Tarascon, and F. K. Shokoohi, "The Use of Acetates as Precursors for the Low-Temperature Synthesis of LiMn₂O₄ and LiCoO₂ Intercalation Compounds," *J. Solid State Chem.*, **94**, 185~196 (1991)
8. T. Tsumura, A. Shimizu and M. Inagaki, "Synthesis of LiMn₂O₄ spinel via Tartrates," *J. Mater. Chem.*, **3** (9) 995~996 (1993)
9. H. M. Rietveld, "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement," *Acta Cryst.*, **22**, 151~152 (1967)
10. V. Manev, B. Banov, A. Momchilov, A. Nassalevska. "LiMn₂O₄ for 4V lithium-ion batteries," *J. Power Sources.*, **57**, 99~103 (1995)
11. Yuan Gao and J. R. Dahn, "Synthesis and Characterization of Li_{1+x}Mn_{2+x}O₄ for Li-ion Battery Applications," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(1) 100~114 (1996)
12. W. J. MacKlin, R. J. Neat and R. J. Powell, "Performance of lithium-manganese oxide spinel electrodes in a lithium polymer electrolyte cell," *J. Power Sources.*, **34**, 39~49 (1991)
13. J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, F. Coowar, G. Amatucci, and D. Guyomard, "Synthesis Conditions and Oxygen Stoichiometry Effects on Li Insertion into the Spinel LiMn₂O₄," *J. Electrochem. Soc.*, **141** (6) 1421~1431 (1994)
14. Yongyaó Xia, Masaki Yoshio. "An Investigation of Lithium Ion Insertion Structure Li-MN-O Compounds," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(3) 825~833 (1996)