J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol. 9, No. 2, April 1998, 220-225

소성법에 의한 $LiMn_2O_4$의 제조시 반응 온도의 영향과 전기화학적 특성

이 철 태 · 이 진 식 · 김 현 중

단국대학교 공과대학 화학공학과
(1997년 11월 3일 접수, 1998년 2월 19일 채택)

The Effect of Reaction Temperature for Synthesis of $LiMn_2O_4$ by Calcination Process and the Electrochemical Characteristics

Chul-Tae Lee, Jin-Sik Lee, and Hyun-Joong Kim

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea
(Received November 3, 1997, Accepted February 19, 1998)

요 약 : 스피넬 구조의 $LiMn_2O_4$를 Li_2CO_3와 MnO_2를 사용하여 750℃~900℃에서 소성해서 합성하였다. 이 때 850℃에서 12시간 동안 소성할 경우 입방정 구조의 $LiMn_2O_4$가 얻어졌다. 그러나 900℃에서 소성해서 합성할 경우 산소의 발생으로 인해서 0.06M의 Mn^{+4}가 Mn^{+3}로 전이되면서 $LiMn_2O_{3.97}$이 얻어졌다. 이것은 스피넬 구조의 $LiMn_2O_4$에서 octahedral site의 Mn^{+3} 이온의 증가로 인해서 Jahn-Teller distortion이 발생되며, 이로 인해 3.6~4.3 V_{Li/Li^+}의 전위범위에서 0.25 mA/cm^{2}으로 15 cycle 동안 충·방전 실험한 결과 900℃에서 합성된 스피넬 구조의 $LiMn_2O_4$는 82 mAh/g에서 50 mAh/g으로 용량 감소가 나타났으나 850℃에서 합성한 $LiMn_2O_4$는 102~64 mAh/g을 유지했다.

Abstract : The spinel structured $LiMn_2O_4$ was prepared from Li_2CO_3 and MnO_2 by calcination at various temperatures in the range of 750℃~900℃. It was found that the most suitable cubic structure of $LiMn_2O_4$ was obtained by heating at 850℃ for 12 hrs. However, in the calcination at 900℃, Mn^{4+} of 0.06 M was changed to Mn^{+3} by the oxygen loss, so that it has been shown that the formula has changed to $LiMn_2O_{3.97}$. This phenomena were in agreement with the Jahn-Teller distortion by the increment of Mn^{+3} ion on the octahedral sites of the spinel structured $LiMn_2O_4$. The results showed that after 15 charge/discharge cycles in the voltage range from 3.5V to 4.3V versus Li/Li^- with a current density of 0.25 mA/cm^2, the spinel structured $LiMn_2O_4$ that was prepared at 900℃ showed a lower discharge capacity, 82~50 mAh/g, while the $LiMn_2O_4$, prepared at 850℃, showed the discharge capacity of 102~64 mAh/g.

1. 서 론

리튬이차전지용 정극활물질로 이용되는 것으로는 $LiMn_2O_4$와 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ 등이 있으며, 층간 구조를 갖는 고용량의 $LiCoO_2$계는 이미 정극활물질로 채택되어 실용화되고 있다[1~3]. 그러나 $LiCoO_2$계는 무엇보다도 코발트의 가격이 높고 간 및 신장에 유해한 독성을 갖고 있으며, $LiNiO_2$의 경우 낮은 열적 안정성을 나타내는 단점이 있기 때문에 $LiCoO_2$나 $LiNiO_2$보다 전도성이 다소 낮으나 제조가 용이하고 공기 중에서 안정하며, 코발트나 니켈보다 값이 싸고 풍부한 망간을 이용한 스피넬 구조의 $LiMn_2O_4$에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다[4~5]. 특히 $LiMn_2O_4$의 합성 조건에 따른 스피넬상의 구조적 변화와 이로 인한 전기화학적 특성에 대한 연구가 최근에 자주 보고되고 있다. Y. Gao 등[6]은 열분석 결과를 통해 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$에서 $0 \le x \le 0.2$의 범위에서 변하는 x값의 변화를 T_{C1}과 T_{C2}의 두단계 변화 중 T_{C1}에 의한 변화에 따른 것으로 보고 온도변화에 따른 시료 무게의 변화인 dM/dT와 격자상수 a의 변화를 통해 구조변화를 조사하였다. 그리고 A. Yamada 등[7]은 Mn^{x+}에서 x=4일 경우 c/a가 1이지만 x=3일 때 Jahn-Teller effect로 인해서 c/a가 1.16으로 최대가 되므로 $Li[Mn^{3+}Mn^{4+}]O_4$에서 Mn^{3+}가 50%를 넘을 경우 스피넬 구조의 $LiMn_2O_4$가 입방정(Fd3m)에서 정방정($I4_1/amd$)으로 구조적인 변형을 가져오게 된다고 보고하였다. 그러므로 $LiMn_2O_4$가 정극활물질로서의 기능 저하가 되는 이유의 하나인 Mn^{3+}가 50% 이상이 되는 경우는 리튬이 과잉으로 들어간 $Li_{1+x}Mn_2O_4$의 경우나 산소가 부족한 $LiMn_2O_{4-\delta}$에서 발생하게 되므로 입방정 구조를 갖는 $LiMn_2O_4$의 합성할 경우 최초 출발물질의 선정과 제조공정 및 제조조건 등이 중요한 변수가 되며, 또한 제조된 분말입자의 특성은 완성된 전극에서의 기능에 직접적인 영향을 미칠 수 있으므로 이에 대한 영향을 고찰하는 것이 필요하다. 특히 J.M. Tarascon 등의 연구[8]에서는 800℃로 $LiMn_2O_4$를 합성하였으나 800℃이상의 온도에서 양론적인 입방정 구조의 $LiMn_2O_4$가 형성되며, 온도가 증가됨에 따라 계속적으로 O_2의 발생으로 인한 $LiMn_2O_{4-\delta}$의 생성으로 Jahn- Teller distortion이 발생되기 때문에 800℃ 이상의 온도에서 상전이에 대한 영향을 조사하는 것은 매우 중요할 것이다.

따라서 본 연구에서는 출발물질로 Li_2CO_3와 MnO_2를 사용하여 입방정 구조의 $LiMn_2O_4$를 소성법으로 합성하였으며, 이의 합성 조건 가운데 $LiMn_2O_4$의 결정성 및 구조에 직접적인 영향을 미치는 주요 변수인 반응온도에 따른 상변화를 살펴보고 합성된 $LiMn_2O_4$의 분체공학적 입장에서 분말의 특성을 Li/1M $LiClO_4$(in PC)/$LiMn_2O_4$ cell에서 전기화학적 특성과 연관시켜 조사하였다.

2. 이론적 고찰

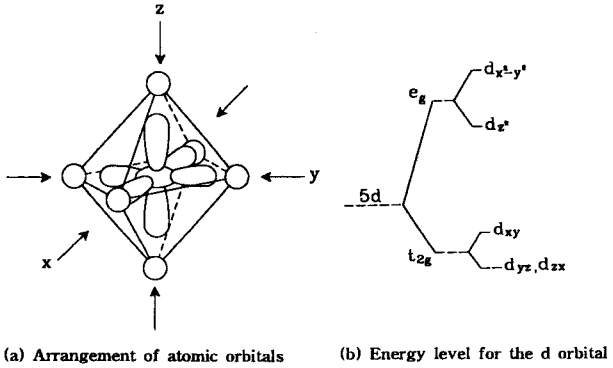
스피넬 구조의 $LiMn_2O_4$는 Fig. 1에 나타낸 것처럼 전이금속이온인 Mn이 산소이온과 결합해서 6배위의 팔면체를 이루면서 Mn의 원자가가 +3과 +4를 50%씩 갖는 $Li[Mn^{3+}Mn^{4+}]O_4$를 나타내게 된다. 이 경우 배위자장이론[9]에 의하면 Mn이 산소이온과 결합할 때 Mn 주위의 전자들은 t_{2g}와 e_g의 낮은 준위와 높은 준위로 각각 나뉘어서 채워진 전자의 수에 따라서 양 준위간의 에너지차가 발생하며, 전체 안정화에 영향을 미치게 된다. 이 때 Mn^{4+}의 경우 d_5 준위의 에너지차가 $t_{2g}^3e_g^0$로 Jahn-Teller distortion에 영향을 미치지 않지만 Mn^{3+}의 경우 그 에너지차가 $t_{2g}^3e_g^1$으로 두 개의 e_g orbital 중 한 개가 high spin 상태로 d_{z^2} orbital을 차지하게 되기 때문에 z 축상에 있는 두 개의 리간드에 결합된 d_{z^2} orbital에 전자밀도의 배향에 따라 강한 반발력으로 인해서 z 축을 따라 늘어나면서 d_{z^2} orbital 위치의 전자와 z 축상의 2개에 음이온간에 정전기적 반발력이 감소하게 되므로 그 팔면체의 용적을 변하지 않게 하게 하기 위해서 x 및 y 축 방향은 팔면체의 중심보다 가깝게 되고 그 결과 $d_{x^2-y^2}$ orbital 위치의 전자와 4개의 음이온간에 정전기적 반발력이 증가되서 e_g 준위는 분열을 일으키며, 이로 인해서 구조적 변형을 일으키는 Jahn-Teller distortion이 발생하게 된다. 이러한 원인으로 $LiMn_2O_4$는 전체적으로 변형에너지를 최소로 하기 위해서 모든 정팔면체의 변형방향으로 결정대칭의 변화가 생기므로 입방정에서 정방정으로 변화가 일어나며, 결정 전체의 안정화에 영향을 미치게 된다.

따라서 본 연구에서는 소성법에 의해 $LiMn_2O_4$를 합성할 경우 $LiMn_2O_{4-\delta}$로 Mn^{3+}가 증가할 경우 입방정에서 정방정으로 변화되는 Jahn-Teller distortion으로 인한 구조적인 변형의 결과가 되므로 고온에서 생성되는 $LiMn_2O_{4-\delta}$로 인해 Mn^{3+}가 50% 이상 되지 않도록 750℃~900℃에서의 반응온도에 따른 영향을 조사해서 입방정 구조의 $LiMn_2O_4$를 합성하기 위한 적절한 반응온도를 결정하고자 하였다.

3. 실 험

3.1. $LiMn_2O_4$의 제조

소성법으로 $LiMn_2O_4$를 합성하기 위해서 Li_2CO_3와 MnO_2는 Li/Mn의 몰비가 0.5가 되게 일정량 취하여 볼밀로 24시간 이상 에탄올을 사용하여 습식 혼합하였으며, 70℃에서 에탄올을 증발시킨 후 시료들을 750~900℃의 조건하에서 소성하여 $LiMn_2O_4$를 얻었다. 그리고 제조된 분말은 입도를 500 mesh 이하로 분쇄한 후 XRD[Rigaku제]와 입도 분석을 통해서 확인하였다.



(a) Arrangement of atomic orbitals (b) Energy level for the d orbital

Fig. 1. Schematic diagram for the Jahn-Teller effect of octahedral coordination.

3.2. 전기 화학적 특성 실험

$LiMn_2O_4$ 정극은 $LiMn_2O_4$와 도전제로 사용된 KJ-Black, 그리고 결합제로 사용된 J6-PTFE(polytetrafluorethylene)를 85 : 10 : 5의 비율로 혼합하여 성형하여 사용하였으며, 상대전극과 기준전극은 리튬금속을 사용하고 전해질로 1 M $LiClO_4$(in PC)를 사용하여 전기화학적 특성실험을 하였다.

3.2.1. cyclic voltammogram의 측정

cyclic voltammogram은 Potentiostat/Galvanostat (EG&G model 273A)에 측정용 cell을 연결해서 5 mV/sec의 scan rate로 3.0~4.3 V까지 각각 1~50회 측정하였다.

3.2.2. AC 임피던스의 측정

임피던스는 Solatron사의 1255 high frequency FRA(Frequency Response Analysis)를 사용하여 측정하였으며, data는 PC에 의해 M398 software program으로 처리하였다. 이때 10 mHz~100 kHz의 측정 주파수의 범위에서 실험을 진행하였다.

3.2.3. 충·방전 시험

측정용 cell을 dry box 내에 설치하고 이를 충·방전 시험기에 연결하고 3.6~4.3 V의 전위 범위에서 정전류를 인가하여 전위 변화를 측정하였으며, 이를 multi recorder(DPR-500)를 통하여 기록하였다.

4. 결과 및 고찰

$LiMn_2O_4$를 합성할 경우 Mn^{3+}의 증가로 인한 Jahn-Teller distortion이 발생되므로 Mn^{3+}와 Mn^{4+}가 1 : 1이 되도록 합성하기 위한 반응온도의 결정은 매우 중요하다. 따라서 소성법으로 $LiMn_2O_4$를 합성하기 위한 소성온도의 영향을 먼저 살펴보았다.

4.1. 소성온도에 따른 영향

소성온도에 따른 영향을 알아보기 위해서 먼저 혼합된 출발원료가 $LiMn_2O_4$로 변화되는 열적 거동을 열분석을 통해서 알아보았으며, 열처리 후 X-선 회절 분석을 통해서 반응 생성물의 형태를 확인하였다.

4.1.1. 출발원료의 혼합물에 대한 열분석

출발원료로 Li_2CO_3와 MnO_2로부터 $LiMn_2O_4$를 합성하기 위해서 먼저 반응온도에 따른 영향을 열분석(TGA)을 통해서 살펴보았으며, 이 때 Li/Mn의 몰비를 양론적인 몰비인 0.5로 혼합한 출발원료의 혼합물을 공기분위기에서 10℃/min의 승온 속도로 1000℃까지 열분석하여 얻어진 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 이때 1 M의 $LiMn_2O_4$를 제조하기 위한 이론적인 반응식을 살펴보면 다음과 같다.

$$0.5Li_2CO_3 + 2MnO_2 \rightarrow LiMn_2O_4 + 0.5CO_2 + 0.25O_2$$

이 식에서 볼 수 있는 것처럼 $LiMn_2O_4$가 형성되기 위해서는 원료 중의 0.5 M의 CO_2와 0.25 M의 O_2가 제거되어야 한다.

이 때 이론적으로 발생되는 Li_2CO_3 중의 CO_2와 O_2는 반응물의 각각 10.43 wt%와 3.79 wt%에 해당된다. 이는 적어도 두 개의 상전이 영역이 있음을 나타내며, 산소의 분압을 달리하여 측정한 A. Yamada 등[10]의 결과와도 일치하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 2에 나타난 것처럼 실제로 반응물질을 혼합하여 열분석한 결과 600℃이하에서 10.16%의 1차 중량 감소가 일어나고 835℃에서 3.53%의 2차 중량 감소가 일어나는 것을 볼 수 있다.

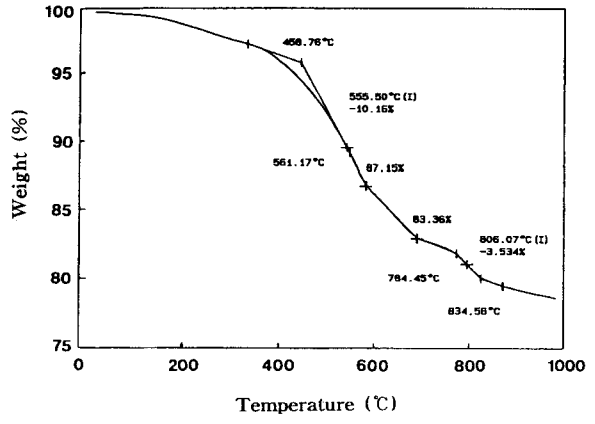


Fig. 2. TGA curve for the mixture of Li_2CO_3 and MnO_2.

이러한 결과는 이론적으로 볼 때 Li_2CO_3 중의 CO_2의 발생으로 인해 10.43%의 중량감소가 일어나므로 1차로 600℃ 이하에서 일어나는 10.16%의 중량감소는 CO_2의 발생으로 볼 수 있으며, 완전히 발생되지 않고 남아 있는 0.27%의 CO_2는 800℃까지 완만한 중량감소 곡선이 나타나는 것으로 보아 800℃까지 서서히 발생되는 것을 알 수 있다. 또한 835℃에서 2차로 3.53%의 중량 감소가 일어나고 계속해서 중량감소가 서서히 일어나서 850℃에서는 3.75%로 거의 이론적인 양의 O_2가 발생되는 것을 알 수 있으며, 양론적인 화합물인 입방정 구조의 $LiMn_2O_4$가 이 온도에서 얻어지는 것을 알 수 있다. 이러한 중량감소 곡선은 850℃ 이상에서도 서서히 감소되는 것을 볼 수 있으며, 이는 J.M. Tarascon 등의 연구결과[11]에서 알 수 있는 것처럼 각각의 온도에서 소성한 후 급랭하여 분석한 결과인 입방정 구조의 $LiMn_2O_4$가 900℃ 이상의 온도에서 1.5%의 산소무게감소(oxygen weight loss)로 인해 그 화학식이 $LiMn_2O_{3.94}$인 정방정 구조로 바뀐다는 연구결과와 마찬가지로 850℃ 이상에서 나타나는 중량감소 곡선은 $LiMn_2O_4$중의 O_2의 발생으로 인한 중량감소 곡선으로 사료된다. 따라서 Fig. 2에 나타난 것처럼 850℃에서 900℃까지 발생된 0.58%의 중량감소는 산소의 발생으로 인한 것으로 이 때의 분자식을 $LiMn_2O_{3.97}$로 나타낼 수 있으며, 이로 인해서 0.06 M의 Mn^{4+}가 Mn^{3+}로 환원됨으로 $LiMn_2O_{3.97}$의 분자식을 다시 $LiMn^{3+}_{0.94}Mn^{4+}_{1.06}O_{3.97}$ 로 나타낼 수 있다. 이러한 결과로 볼 때 850℃ 이상에서 입방정 구조에서 정방정 구조로의 일부 전이가 일어날 수 있음을 알 수 있으며, 이러한 것을 확인하기 위해서 X-선 회절분석결과를 살펴보았다.

4.1.2. 반응 생성물의 X-선 회절 분석

Fig. 3은 Li/Mn의 몰비를 0.5로 하여 반응 온도를 750~900℃까지 변화시키면서 12시간 동안 소성 하였을 경우 반응 온도에 따른 영향을 확인하기 위한 X-선 회절분석결과다. 이때 앞서의 열분석 결과를 통해서 알 수 있는 것처럼 시료 가운데 Li_2CO_3가 Li_2O와 CO_2로 분해되면서 MnO_2와 반응이 일어나야 되기 때문에 반응온도까지 3℃/min로 온도를 서서히 상승시키고 750℃~900℃의 반응온도에서 12시간 소성하여 제조하였다. Fig. 3에 나타난 것처럼 750℃와 800℃로 소성하였을 경우 γ-MnO_2의 peak가 나타나고 있으며, 850℃에서는 입방정 구조의 $LiMn_2O_4$ 회절선이 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 또한 900℃에서는 입방정 구조의 $LiMn_2O_4$와 정방정 구조의 $LiMn_2O_4$가 함께 공존하는 것을 볼 수 있으며, 이는 앞서의 열분석 결과에서 알 수 있듯이 반응온도가 고온인 경우 $LiMn_2O_4$ 중의 O_2에 대한 손실로 인해서 비양론적인 화합물을 형성한 결과로 사료된다.

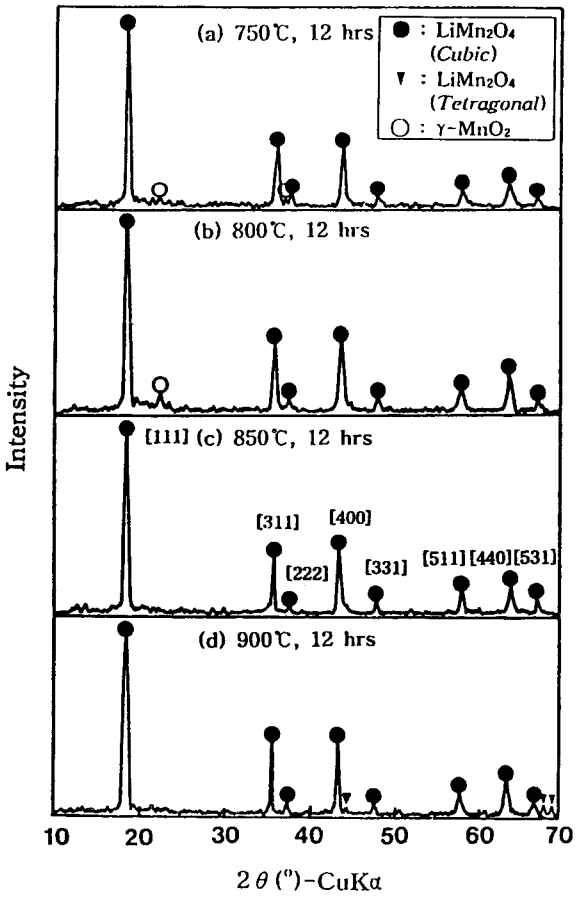


Fig. 3. X-ray diffraction diagrams of products obtained at various temperature conditions.

따라서 이상의 열분석과 X-선회절분석 결과를 볼 때 입방정 구조의 $LiMn_2O_4$를 얻기 위해서는 850℃에서 열처리하는 것이 적합함을 알 수 있으며, 실제로 이러한 합성조건이 전기화학적 특성에 어떠한 영향을 미치는 가를 알아보기 위해 850℃와 900℃에서 합성한 $LiMn_2O_4$를 비교하여 그 특성을 살펴보았다.

4.1.3. 반응 생성물의 입도 분석

분체의 특성은 이를 이용한 성형체의 특성에 영향을 미친다. 그러므로 제조된 전극의 특성과 분체의 특성과의 연관성을 알아보기 위해 합성된 $LiMn_2O_4$의 입도 분석을 시행하였다. 850℃로 12시간 동안 소성하여 얻은 $LiMn_2O_4$의 입도 분포를 나타낸 결과인 Table 1에서 볼 수 있는 것처럼 325/500 mesh에서 64.3%로 가장 많은 분포를 나타내고 있으며, 이 경우 43~28 ㎛의 입도를 나타낼 것이다.

Table 1. Sieve Analysis of $LiMn_2O_4$ Powder Produced at 850℃ for 24 hrs by Calcination Process

Mesh	+270	270/325	325/500	-500	Total
%	5.0	12.5	64.3	18.2	100

이러한 입도 분포를 갖는 $LiMn_2O_4$ 분말을 균일하게 500 mesh 이하로 분쇄하여 입도 분석을 하였으며, Fig. 4는 반응 온도 850~900℃로 소성하여 얻은 생성물의 입도 분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 4에서 볼 수 있는 것처럼 850℃에서 소성한 분말의 평균입도

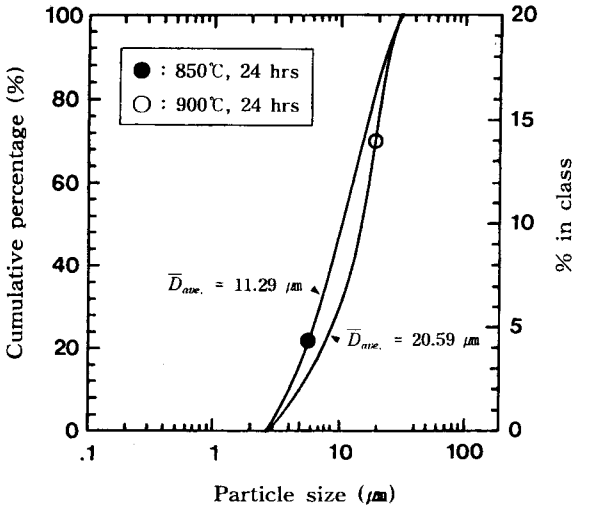


Fig. 4. Particle size distribution of $LiMn_2O_4$ produced at 850℃ and 900℃ for 24 hrs by calcination process.

는 11.29 ㎛였으며, 900℃에서 소성한 분말은 20.59 ㎛로 850℃의 경우 보다 큰 입도 분포를 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 입도의 차이는 전극 성형시 분말의 균일한 분산에 영향을 미칠 수 있으며, 이는 전기화학적 특성과 관계가 있을 것이다.

따라서 이상의 소성법으로 합성한 $LiMn_2O_4$ 분말을 정극으로 놓고 리튬금속을 상대전극으로 놓은 후 전해질로 1M $LiClO_4$(in PC)를 사용한 cell을 통하여 전기화학적 특성을 살펴보았다.

4.2. 전기화학적 특성 조사

앞서 설명한 것과 같이 제조된 $LiMn_2O_4$ 분말의 분체 특성은 이를 이용한 성형체의 특성에 영향을 미칠 수 있을 것이다. 따라서 먼저 분체 특성을 알아보기 위해서 반응 생성물의 입도에 따른 영향을 AC 임피던스 결과를 통해서 살펴보았으며, CV(cyclic voltammogram)와 충·방전 시험을 통해 각 조건에서 제조된 정극활물질의 용량 및 안정성을 조사하였다.

4.2.1. 반응 생성물의 입도에 따른 영향

제조된 전극의 특성과 분체의 특성과의 연관성을 알아보기 위해 합성된 $LiMn_2O_4$의 입도에 따른 영향을 조사하였다. Fig. 5는 850℃에서 12시간 동안 소성하여 얻은 $LiMn_2O_4$의 입자 크기에 따른 영향을 알아보기 위해서 270 mesh 이상, 270/325 mesh, 325/500 mesh, 그리고 500 mesh 이하의 4가지로 분류하여 200 ㎛ 두께의 $LiMn_2O_4$ 성형체를 만들어서 이를 정극으로 놓고 상대전극으로 리튬 금속을 사용하고 전해질로 1 M $LiClO_4$(in PC)를 사용한 cell을 0.25 mA/cm^{2}의 전류밀도로 1회 충·방전한 후 3.5 V의 조건에서 100 mHz에서 100 kHz로 주파수를 변화시키면서 측정한 임피던스 결과다.

Fig. 5에 나타난 것처럼 용액저항(R_s)과 계면저항(R_{ir}), 그리고 리튬이온의 확산으로 인한 Warburg 임피던스의 3가지 부분으로 나타났으며, 이 때 R_s는 26~31 Ω/cm^{2}로 거의 일정하게 나타났으나 전극과 전해질의 계면저항인 R_{ir}는 +270 mesh의 $LiMn_2O_4$가 163.1 Ω/cm^{2}로 가장 큰 저항값을 나타냈으며, 270/325 mesh에서는 96.9 Ω/cm^2, 그리고 325/500 mesh에서는 57.8 Ω/cm^{2}로 저항이 상대적으로 감소되는 것을 볼 수 있다. 또한 500 mesh 이하에서 나타난 R_{ir}는 47.9 Ω/cm^{2}로 가장 적은 저항값을 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과로 볼 때 850℃에서 소성한 $LiMn_2O_4$를 분쇄하지

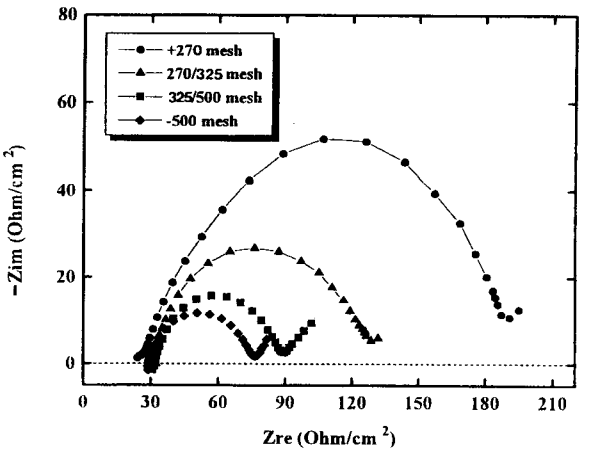


Fig. 5. AC Impedance plot of $LiMn_2O_4$ electrode obtained at 850 ℃ for the investigation of the effect of various particle sizes.

않을 경우 상대적으로 입자크기가 큰 325 mesh 이상의 입자가 17.5% 있으므로 이로 인해 전극성형이 어렵고 성형된 전극의 계면저항이 증가될 수 있을 것으로 사료되며, 이는 반복 충·방전시 용량감소를 가져오는 전지의 성능저하의 원인이 될 것이다. 그러나 325/500 mesh나 500 mesh 이하의 경우 상대적으로 계면저항인 R_{ir}가 적게 나타나며, 이는 입자크기의 감소에 따른 결과로 사료된다. 그렇지만 325/500 mesh와 500 mesh 이하의 경우 다소 계면 저항이 감소되기는 하지만 큰 차이가 없으며, 이는 앞서의 500 mesh 이하로 조절된 850℃와 900℃에서 합성된 분말의 입도분석 결과의 차이에 따른 계면저항의 차이는 크지 않을 것으로 사료된다. 따라서 $LiMn_2O_4$의 특성변화는 분말 특성뿐만 아니라 다른 합성조건에 따른 영향에 따라 변할 것으로 사료되며, 이를 알아보기 위해서 합성된 분말의 입도를 500 mesh 이하로 조절하여 전기화학적 실험을 통해 살펴보았다.

4.2.2. $LiMn_2O_4$ 정극의 CV(cyclic voltammogram) 측정

리튬이차전지의 정극활물질로 $LiMn_2O_4$를 사용하여 반응온도 변화에 따른 영향을 알아보기 위해 먼저 순환전위전류법을 이용하여 850℃와 900℃에서 합성한 $LiMn_2O_4$로 제조한 전극의 산화 환원 특성을 조사하였으며, Fig. 6과 7은 그 결과를 나타낸 것이다.

$LiMn_2O_4$는 Li/1 M $LiClO_4$(in PC)/$LiMn_2O_4$ cell의 구성시 OCV (open-circuit voltage)가 3.1~3.3 V였다. 따라서 x = 1인 상태의 $LiMn_2O_4$는 Li/1 M $LiClO_4$(in PC)/$LiMn_2O_4$ cell에서 완전방전시 OCV가 3.1~3.3 V이므로 3.0~4.3 V의 범위에서 5 mV/sec의 주사속도로 50회 반복 측정하였다. 먼저 Fig. 6은 850℃의 온도에서 합성한 $LiMn_2O_4$를 사용한 Li/1 M $LiClO_4$(in PC)/$LiMn_2O_4$ cell의 CV로 전지의 충전에 해당하는 산화 과정인 리튬 이온이 빠져나올 때는 3.86 V까지 산화 전류가 약하게 흐르다가 3.86 V이후에 4.3 V까지 급격히 증가하였으며, 전류 밀도가 3.0~6.5 mA/cm^{2}이고 전지의 방전에 해당하는 환원 과정인 리튬 이온이 삽입될 때는 3.2~4.02 V에서 환원 전류가 흐르며, 전류 밀도의 범위가 -8~1 mA/cm^{2}이었다. 이 때 최대 산화·환원 전류의 산화 용량과 환원 용량은 1.3 mAh/g와 5.65 mAh/g이다. 이러한 산화·환원 곡선은 30 cycle 이상될 때 환원 전류가 다소 감소하나 50 cycle까지 그대로 유지되고 있음을 볼 수 있다.

Fig. 7은 900℃로 소성하여 합성한 $LiMn_2O_4$의 CV로 산화 전류가 흐르는 영역은 3.83~4.3 V이고 환원 전류가 흐르는 영역은 3.2

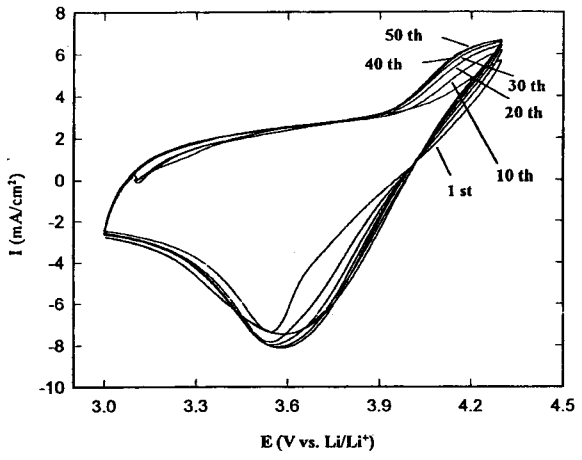


Fig. 6. Cyclic Voltammograms of $LiMn_2O_4$ electrode prepared at 850℃. (Scan rate : 5 mV/sec, Potential range : 3.0~4.3 V_{Li/Li^+}).

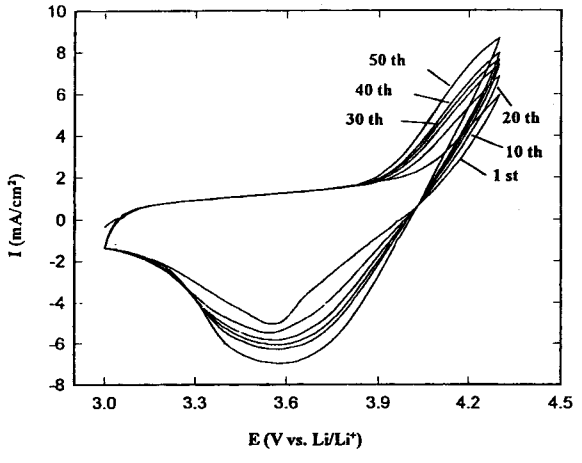


Fig. 7. Cyclic Voltammograms of $LiMn_2O_4$ electrode prepared at 900℃. (Scan rate : 5 mV/sec, Potential range : 3.0~4.3 V_{Li/Li^+}).

~4.03 V이다. 또한 산화시 전류 밀도는 1.64~8.73 mA/cm^{2}이고 환원시 전류 밀도 범위는 -6.91~0.73 mA/cm^{2}이다. 이 때의 산화 용량은 2.85 mAh/g이고 환원 용량은 4.334 mAh/g이다. 이러한 850℃와 900℃에서 각각 제조된 $LiMn_2O_4$를 사용한 두 전극의 특성을 비교해 보면 리튬이차전지에서 충전 과정에 해당하는 산화 과정의 용량은 900℃의 경우가 높으나 방전 과정에 해당하는 환원 과정의 환원 용량은 850℃의 경우가 상대적으로 높다. 그러나 특기할 사항은 900℃ 경우에 비해 850℃의 경우가 환원 과정의 재현성이 매우 높다는 점이다. 즉 이는 바꾸어 말해서 전지의 방전 과정에서 리튬 이온이 $Li_{1-x}Mn_2O_4$에 삽입될 때 충·방전 cycle이 많아져도 구조의 안정성이 높다는 것으로 이해될 수 있다.

따라서 소성법으로 시료를 합성할 경우 리튬의 환원(방전시)시 850℃가 900℃에서 합성한 경우보다 순환전위전류법으로 측정할 때 더높은 환원 용량을 나타내고 있으며, 충 · 방전시 $Li_{1-x}Mn_2O_4$의 구조적 안정성이 높다는 점에서 850℃에서 제조된 $LiMn_2O_4$가 더 큰 충 · 방전 용량을 나타낼 수 있을 것으로 사료된다.

4.2.3. $LiMn_2O_4$ 정극의 충 · 방전 특성

소성법으로 850~900℃에서 합성한 $LiMn_2O_4$를 리튬이차전지용 정극활물질로 적용하여 충 · 방전 실험을 통해 장시간 충 · 방전시

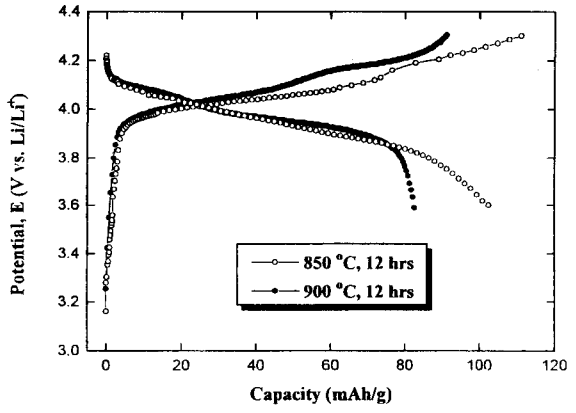


Fig. 8. Charge-discharge characteristics of products obtained at various temperature condition. (Current density : 0.25 mA, Potential range : 3.6~4.3 V_{Li/Li^+}).

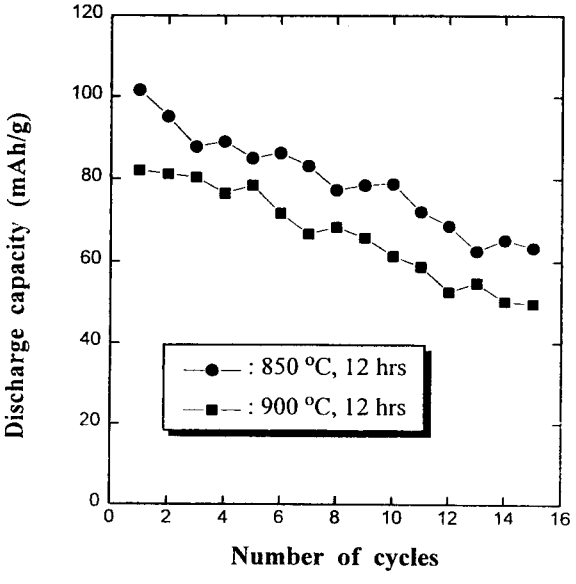


Fig. 9. Discharge capacity of products obtained at various temperature condition. (Current density : 0.25 mA, Potential range : 3.6~4.3 V_{Li/Li^+}).

정극활물질의 효율 및 안정성을 조사하였다.

1) 반응 온도에 따른 영향

Fig. 8은 850℃로 12시간 동안 반응하여 합성한 $LiMn_2O_4$를 정극 활물질로 사용해서 구성한 Li/1 M $LiClO_4$(in PC)/$LiMn_2O_4$ cell에 0.25 mA/cm^{2}의 전류를 인가하여 얻은 충 · 방전 시험의 첫 번째 충 · 방전 곡선을 나타낸 것이다. Fig. 8에 나타난 것처럼 850℃에서 합성한 경우 충전 용량은 110 mAh/g이고 방전 용량은 102 mAh/g이었으며, 900℃에서 합성한 경우의 충전 용량은 92 mAh/g이고 방전 용량은 82 mAh/g이다.

따라서 첫 번째 충 · 방전 곡선을 볼 때 850℃에서 합성한 것이 900℃에서 합성한 것보다 더 큰 충 · 방전 용량을 나타냈으며, 충 · 방전시의 효율[% Efficiency (Q_d/Q_c)]도 850℃의 경우(92.6%)가 900℃의 경우(89.6%)보다 3% 더 크게 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 이와 같이 850℃에서 합성한 경우가 900℃에서 합성한 경우보다 다소 높은 방전용량을 나타내고 있으며, 이는 앞서의 CV의

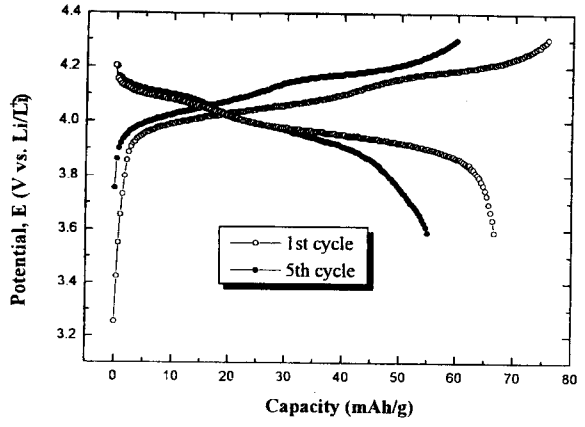


Fig. 10. Charge-discharge characteristics of $LiMn_2O_4$ electrode obtained at 850℃. (Current density : 0.5 mA/cm^2, Potential range : 3.6~4.3 V_{Li/Li^+}).

결과와 마찬가지로 850℃의 경우가 900℃의 경우보다 환원 용량이 더 컸던 결과와 일치되는 결과다. 또한 충·방전 실험을 15회 반복 측정하여 얻은 충·방전 횟수에 따른 방전 용량을 나타낸 Fig. 9를 볼 때 850℃에서 합성한 경우 102 mAh/g에서 64 mAh/g으로 15 cycle 후에 초기 방전용량의 37%의 용량감소가 나타났으며, 900℃에서 합성한 경우 82 mAh/g에서 50 mAh/g로 39%의 용량감소가 나타났으며, 이는 앞서의 Fig. 3의 X-선 회절 분석에서 나타난 것처럼 850℃에서 합성한 시료가 cubic 상의 $LiMn_2O_4$를 나타내고 있는 것에 비해서 900℃에서 합성할 경우 Mn^{4+}의 일부가 Mn^{3+}로 되면서 tetragonal 상의 $LiMn_2O_4$가 생기므로 합성된 초기에 구조 변화로 인한 Jahn-Teller distortion이 발생됨으로 850℃에서 합성한 경우 보다 방전용량이 감소된 것으로 생각된다. 따라서 소성법으로 합성할 경우 $LiMn_2O_4$의 반응온도와 반응시간은 850℃, 12시간이 적절함을 알 수 있다.

2) 전류 밀도의 변화에 따른 영향

Fig. 10은 850℃로 12시간 동안 반응하여 합성한 $LiMn_2O_4$의 전류밀도를 0.5 mA/cm^{2}으로 증가시켰을 경우의 첫 번째 충·방전 곡선과 5번째 충·방전 곡선을 나타낸 것이다. Fig. 10에서 볼 수 있는 것처럼 첫 번째 충·방전 곡선의 충전 용량은 76 mAh/g이고 방전 용량은 67 mAh/g로 0.25 mA/cm^{2}의 전류 밀도로 인가한 경우보다 낮은 충·방전 용량을 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 또한 5번째 충·방전 곡선의 경우 충전 용량과 방전 용량이 56 mAh/g와 55 mAh/g로 충·방전 용량이 큰 폭으로 감소되는 것을 볼 수 있으며, 전류 밀도를 0.25 mA/cm^2 이하로 할 경우도 충·방전 용량이 다소 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.

5. 결 론

리튬이차전지용 정극활물질인 $LiMn_2O_4$를 대량생산이 용이한 소성법을 이용하여 합성하였으며, 이에 대한 전기화학적 특성을 측정하여 각각의 합성조건에 따른 영향을 비교 검토하였다.

1) Li_2CO_3와 MnO_2를 출발원료로 사용해서 850℃에서 12시간 동안 소성하여 입방정 구조의 $LiMn_2O_4$를 합성하였다.

2) 그러나 900℃로 소성하여 합성할 경우 1.5%의 산소의 발생으로 0.06M의 Mn^{4+}가 Mn^{3+}로 전이되면서 분자식이 $LiMn^{3+}_{0.94}Mn^{4+}_{1.06}O_4$인 정방정 구조의 $LiMn_2O_4$가 얻어졌다.

3) 반응생성물의 입도가 감소할수록 계면저항이 감소되었으며, -325 mesh이하의 입도에서는 큰 차이를 나타내지 않았다.

4) 충·방전 실험 결과 0.25 mA/cm^{2}의 전류밀도로 충·방전하였을 경우 15회 충·방전하였을 때의 방전용량은 102에서 64 mAh/g으로 37%의 용량감소가 생겼으며, 900℃에서 합성한 경우 82 mAh/g에서 50 mAh/g으로 39%의 용량감소가 나타났다. 이러한 결과는 합성 초기의 구조변화로 인한 원인으로 사료된다. 또한 충·방전시 전류밀도는 0.5 mAh/g보다 0.25 mA/cm^{2}의 전류밀도로 충·방전한 경우가 큰 충·방전 용량을 나타냈다.

감 사

본 연구는 1996년도 단국대학교의 대학연구비에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. M. Tarascon, D. Guyomard, and G. L. Baker, *J. Power Sources*, **43**, 689(1993).
2. M. Yoshio, H. Tanaka, K. Tominaga, and H. Noguchi, *J. Power Sources*, **40**, 347(1992).
3. M. Broussely, F. Perton, P. Biensan, J. M. Bodet, J. Labat, A. Lecerf, C. Delmas, A. Rougier, and J. P. Peres, *J. Power Sources*, **54**, 109(1995).
4. R. J. Gummow, A de Kock, and M. M. Thackeray, *Solid State Ionics*, **69**, 59(1994).
5. A. Yamada, K. Miura, K. Hinokuma, and M. Tanaka, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2149(1995).
6. Y. Gao and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1783(1996).
7. A. Yamada and M. Tanaka, *Mat. Res. Bull.*, **30**, 715(1995).
8. J. M. Tarscon and D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2864(1991).
9. J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, "Inorganic chemistry", 4th, Harper College Publ., 387-471(1993).
10. A. YAmada, K. Miura, K. Hinokuma, and M. Tanaka, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2149(1995).
11. J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, F. Coowar, G. Amatucci, and D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1421(1994).