

## 열처리 조건에 따른 스피넬 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 전기 화학적 특성

논문  
12-1-7

### Electrochemical Properties of Spinel $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Synthesized at Various Sintering Condition.

한태희\*, 박종광\*, 한병성\*\*

(Tae-Hee Han, Jong-Kwang Park, Byoung-Sung Han)

#### Abstract

We have investigated the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  system as an cathode material for lithium rechargeable batteries.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel oxides have been synthesized by a solid state method. We varied sintering time at a fixed sintering temperature of  $750^\circ\text{C}$ .

In order to investigate the electrochemical properties of prepared  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , we assembled three-electrode cells using the working electrode as active material and Li metal as the counter and reference electrodes. The electrolyte was 1 M  $\text{LiPF}_6\text{-EC:DEC}(1:1)$  by volume. The particle size of sample synthesized at  $750^\circ\text{C}$  ranged about  $60\mu\text{m}$ . The discharge capacity of a cell involving spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  increased with increasing sintering time.

**Key words(중요용어)** :  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , Capacity(용량), Spinel(스피넬), Cathode(양극), Battery(전지).

#### 1. 서론

전자산업의 발달로 휴대용 전자기기들이 소형화, 경량화되어 가고 있고 고 에너지밀도를 갖는 전원을 요구하고 있다. 이런 요구를 만족시킬 수 있는 전지가 리튬 2차전지이다. 80년대 말경부터 전기 화학당량이 작고 고산화력을 갖춘 이온 결합성 Channel상 천이금속 산화물( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2$ )에 대한 연구가 주류를 이루었다. 그러다가 1990년초 양극 뿐만 아니라 음극에도 삽입 host를 채용한 rocking chair형 리튬 2차 전지가 개발되어 4V급 고기전력 리튬 함유 천이금속 산화물을 양극으로 이용하고 있다.

리튬 이온전지는 양·음극 모두 충·방전에 있어서 그 구조는 변하지 않고 리튬 이온이 삽입/탈리할 수 있는 재료를 이용한다. 특히, 싸이클 수명이 길다는 장점과 함께 금속리튬을 이용하지 않으므로 안정성도 아주 높다는 것이 특징이다.<sup>1)</sup> 리튬 이온전지의 양극재료는  $\text{LiCoO}_2$ <sup>2)</sup>와  $\text{LiNiO}_2$ <sup>3)</sup>,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ <sup>4-9)</sup> 등을 주로 사용하고 있고 음극 재료로는 초기에 금속 Li를 사용하였지만 Li이 침상 형태(dendrite)로 성장하여 단락의 원인이 되기 때문에 현재는 탄소나 graphite를 음극 재료로 사용하고 있다. 리튬 이온전지의 양극재료는  $\text{LiCoO}_2$ 를 주로 채택하였지만 코발트가 고가의 양극 재료로 전지 가격의 1/3을 차지하고있고 환경오염 등의 문제를 앓고 있다. 층상 구조인  $\text{LiNiO}_2$ 는 200mAh/g이상의 방전용량을 갖지만 과전압이 크고, 제조 공정이 어려운 단점을 가지고 있다. 스피넬형  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 망간(Mn)이 코발트(Co)보다 약 10배정도 가격이 저렴하고 환경오염이 적어 리튬 이온전지의 양극재료로 많이 연구되고 있다.

\* : 전북대학교 전기공학과

\*\* : 전북대학교 공업기술연구소

(전주시 덕진동 1가 664-14 Fax : 0652-277-0918,

E-mail : hbs@moak.chonbuk.ac.kr)

1998년 9월 28일 접수, 1999년 1월 11일 심사완료

스피넬  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 이론 용량이 148mAh/g으로 이 화합물은 사이클이 진행됨에 따라 용량이 감소한다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 고상법<sup>4)</sup>, 졸겔법<sup>5)</sup>, Pechini법<sup>6)</sup> 등을 이용하여 열처리 온도, 냉각속도, 리튬 precursor의 양 등의 조건을 변화하여 용량을 향상시키려는 논문이 자주 보고되고 있다. 스피넬 망간의 4V영역의 방전곡선에는 고전압측(4.15V)과 저전압측(4.05V)의 두 단파가 나타나며 충·방전을 실행하면 고전압측의 용량은 서서히 감소하지만 저전압측의 용량은 변하지 않는다. 또한, 고전압측에서는 결정격자 정수가 다른 입방정 스피넬이 2개 공존하고 저전압 영역에서는 1개의 입방정 스피넬이 존재하여 리튬 이온의 삽입/탈리에 따라 격자가 팽창, 수축을 하며 L자 곡선과 S자 곡선을 보인다. 충·방전이 진행됨에 따라 결정구조와 용량과의 메커니즘(mechanism)에 관한 원인은 아직까지 체계적으로 확립되어 있지 않다.

본 연구에서는 양극 활물질에 대한 기초 연구를 위해서 스피넬  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 를 고상법을 이용하여 열처리 온도를 변화하여 전기 화학적 특성을 조사하였다. 또한 열처리 온도를 750°C로 고정하고 열처리 시간을 12~210시간 동안 변화하여  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 를 제조하였을 때 분말의 특성과 충·방전에 따른 리튬 이온 전지로서의 전기 화학적 제반 특성에 관하여 연구하였다.

## 2. 실험방법

양극 활물질은  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.99%)와 CMD (WSLi, Sedema)를 출발물질로 하여 리튬염과 이산화망간을 1:2 (Li:Mn)의 비율로 혼합하였다. 이 시료를 62 $\mu\text{m}$ 의 sieve를 통과한 다음 350°C의 공기 중에서 12시간 동안 1차 열처리를 하였다. 열처리한 시료를 공기중에서 600~900°C까지 재열처리하였고, 열처리 시간에 따른 특성을 조사하기 위하여 온도를 750°C로 고정하고 12~120시간까지 변화하여  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 를 제조하였다.

양극의 제조는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 를 84wt%, 도전제로는 denka black을 10wt%를 비이커에 넣고 적당량의 알코올을 혼합한 후 바인더로 Teflon (dupoint 30J) 6w%를 가하여 혼합물이 균질하게 혼합되도록 잘 저어서 덩어리(dough)형태로 만들었다. 300°C 온도에서 curing시킨 후 스테인레스 망(1cm x 1.3cm)에 균일하게 도포한 다음 압연하여 양극을 제조하였다. 리튬 금속을 스테인레스 망위에 압착시켜 음극으로 사용하였고, 전해액으로는 1M-LiPF<sub>6</sub>/EC:DEC(1:1)

(Mitsubishi Chem., Japan)을 사용하였다. 전극의 단락을 막기 위하여 격리막으로 microporous polypropylene (Celgard 2500)을 열용착시켜 사용하였다.

제조된 시료의 결정구조는 X-선 회절 분석기(D/Max-III A)를 사용하여 10°~80°의 범위에서 측정하였다. 전극의 morphology 영향에 관한 분석에는 SEM (X-650, Hidachi)을 이용하여 입자의 형상과 결정크기를 대략적으로 측정하였다. 전기화학적 특성은 순환전위 전류법으로 potentiostat/galvanostat (EG&G, model 273)을 이용하여 3.0V~4.2V 영역에서 0.1mV/s의 주사속도로 산화 환원 특성을 측정하였다. 사이클 수명은 충방전 시험기(Maccor)를 이용하여 3.0V~4.2V범위에서 전류를 0.45mA/cm<sup>2</sup>로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 350°C에서 12시간동안 열처리하고 분말을 혼합한 다음 750°C에서 12~210시간까지 열처리 시간을 변화하였을 경우의 XRD패턴을 보여주고 있다. JCPDS(#35-0782)와 측정시료의 X-ray 회절 피크를 비교하여 space group Fd3m에서 cubic구조인 spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 임을 확인하였고 스피넬  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 다른 불순한 피크는 발견되지 않았다.

그림 2는 출발물질인 이산화망간( $\text{MnO}_2$ )과 고상법을 이용하여 합성한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 SEM사진을 나타내고 있다. 그림 2(a)의 이산화망간( $\text{MnO}_2$ )의 입자들은 구형의 입자들이며 크기는 약 60 $\mu\text{m}$ 의 불 균일한 구형의 입자들로 구성되고 있으며 표면형상이 깨끗하였다. 그림 2(b)는 750°C에서 열처리한 경우의 SEM사진으로 출발물질과 큰 차이를 보이지 않았다. 이것은 열처리하는 동안 LiOH가 많은 기공을 가지고 있는 이산화망간의 내부까지 침투하여 반응이 진행되어도 모체인 이산화 망간의 기본 형상의 변화없이 생성된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 입자형태는 출발물질과 거의 차이가 없음을 볼 수 있다.

그림 3은 리튬 염( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )과 이산화망간(CMD)을 350°C에서 12시간 동안 열처리하고 난 다음 2차 열처리 온도를 변화하여 제조한 스피넬  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 와 대극으로 Li를 사용하여 50회 충·방전 특성을 나타낸 것이다. 열처리 온도를 변화하여 제조한 시료를 3.0~4.2V의 전압구간에서 0.45mAh/cm<sup>2</sup>로 충전하는 동안 시료들은 3.9V까지 급격하게 증가한 다음 서서히 전압이 증가하고 있다. 열처리 온도가 증가할수록 2개의 평탄영역을 나타냈고 시료

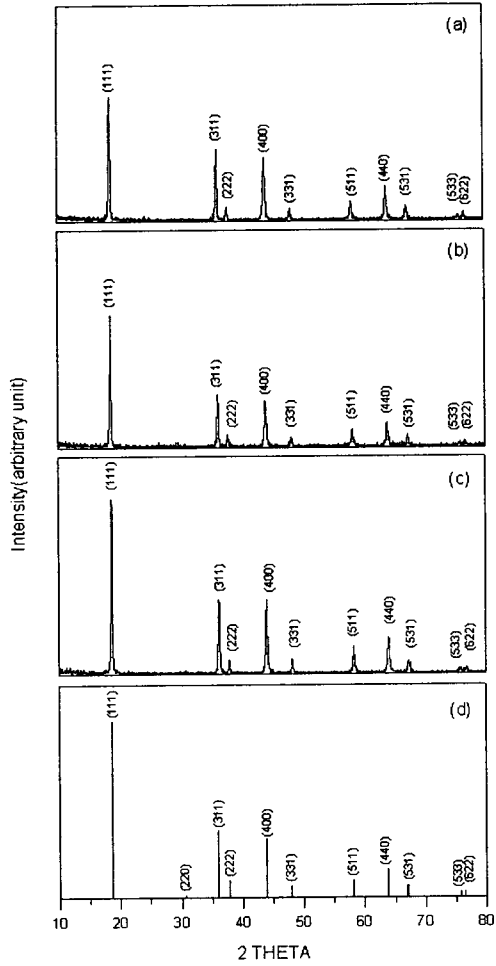
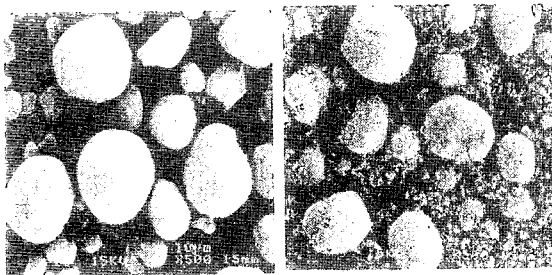


그림 1. 열처리 시간을 변화하여 제조한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 X-선 회절 패턴

(a)12h (b) 24h (c) 48h (d) reference

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  samples fired for various times.

(a)12h (b) 24h (c) 48h (d) reference



(a)

(b)

그림 2. 주사 전자 현미경사진.

(a)  $\text{MnO}_2$  (b) spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

Fig. 2. Scanning electron micrographs of

(a)  $\text{MnO}_2$  (b) spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

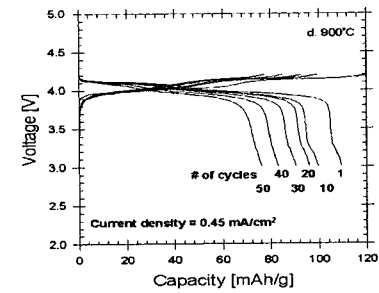
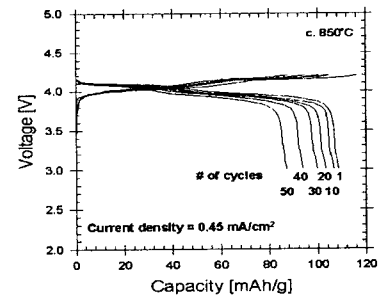
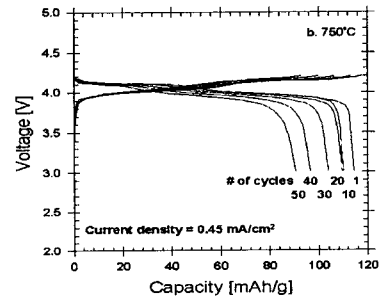
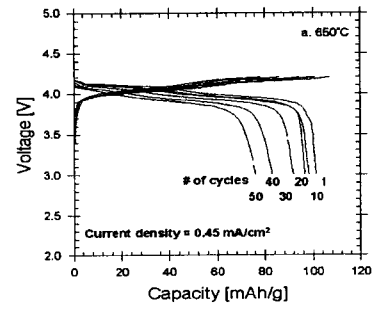


그림 3. 열처리 온도를 변화하여 제조한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  시료의 50회 사이클의 충·방전 곡선.

(a) 650°C (b) 750°C (c) 850°C (d) 900°C

Fig. 3. Charge · discharge characteristics of the first 50th cycles of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  samples fired to different temperatures.

(a) 650°C (b) 750°C (c) 850°C (d) 900°C

들 모두 L자 곡선을 나타내고 있다. 또한 열처리 온도가 상승함에 따라 용량이 증가되었고 850°C 이상에서는 용량이 감소되었다. 또한 750°C까지는 3.3V의 plateau가 발견되지 않았고 850°C 이상에서 3.3V의 plateau를 발견하였다. Dahn<sup>7)</sup>은 3.3V에서의 plateau는 산소 결함으로 인한 현상이라고 보고하였으며 그림 3(c)와 그림 3(d)에서 3.3V plateau가 나타났으며 용량이 감소한 것을 확인하였다.

그림 4는 열처리온도를 700~900°C까지 변화하였을 때  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 35회까지의 방전 특성을 보인 것으로 고온에서 열처리하였을 경우 방전용량이 감소되었다. 이러한 현상을 Cho는<sup>8)</sup> 고온에서 열처리할 경우 산소 손실에 의해 화학당량(stoichiometry)이 변화되고 이로 인하여 평균 망간 산화수가 3.5이하가 되어 용량이 감소한다고 보고하고 있다. 또한, 충·방전 사이클이 진행될수록 용량 값이 감소되는 것을 확인할 수 있었고 용량 감소 원인으로<sup>9)</sup> 충·방전시 높은 전압에 도달할 때 유기 전해질의

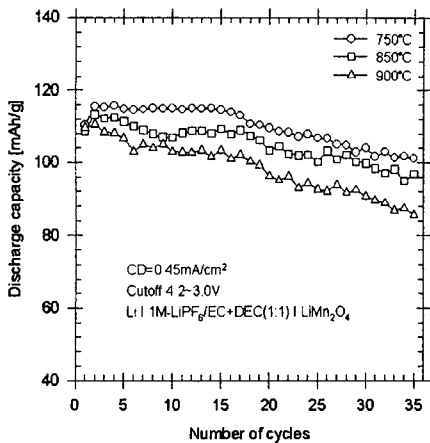
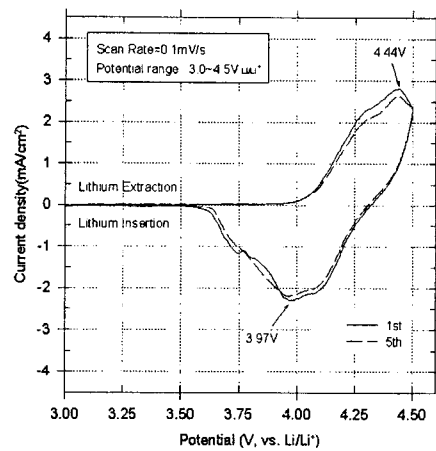


그림 4. 열처리온도를 변화하여 제조한 스피넬  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 방전용량 곡선.

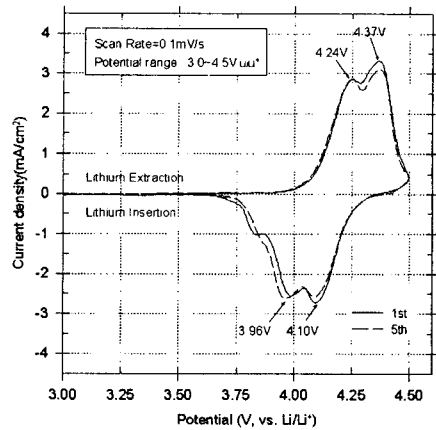
Fig. 4. Discharge capacity curves of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  fired to different temperatures.

분해와 불균형 반응에 의한 전해질로  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  전극에서 Mn이 용해되며 ( $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$ ) 과방전된  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  전극에서 Jahn-Teller distortion의 발생에 기인하는 것으로 판단된다.

그림 5는 고상법으로 제조된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 를 양극활물질로 하여 전지를 구성하고 주사속도를 0.1mV/s로, 전위영역을 개로 전압(open circuit voltage)으로부터 시작하여 3.0~4.5V로 하여 충·방전을 진행한



(a)



(b)

그림 5. 열처리시간을 변화하여 제조한 스피넬  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 정전류 전압곡선.

(a) 750°C-12hr (b) 750°C-48hr

Fig. 5. Cyclic voltammogram of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  synthesized at various sintering time.

(a) 750°C-12hr (b) 750°C-48hr

후의 순환전위 전류법이다. 그림 5(a)는 12시간 열처리한 시편의 경우로 전지의 개로 전압에서 4.0V 부근까지 산화전류가 미약하게 흐르다가 4.0V에서 4.25V까지 급격하게 증가한 후 4.44V에서 환원 피크가 나타났다. 사이클이 진행될 때마다 환원 피크는 감소하였다. 48시간 동안 열처리한 그림 5(b)의 경우 산화-환원 피크가 선명하게 구분되었고 사이클이 진행할수록 산화-환원 피크는 감소하였다. 이것을 반응식으로 나타내면 다음과 같다.

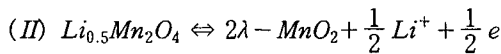
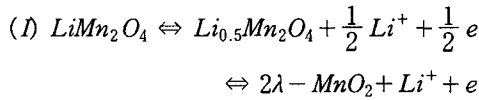


그림 6은 열처리 시간을 변화하여 제조한 시료의 1회 충·방전 용량 값을 나타내었다. 충전하는 동안 전압은 3.9V까지 급격하게 증가한 다음 2-step 구조를 하고 있다. 열처리시간이 증가할수록 충·방전용량이 증가하고 있으며 48시간 동안 열처리한 경우와 비교하였을 때 120시간 동안 열처리한 경우의 충·방전용량이 크게 증가되지 않았다.

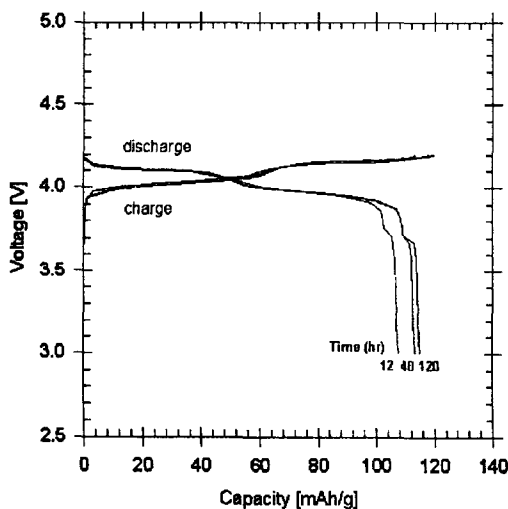


그림 6. 열처리시간을 변화하여 제조한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 1회 충·방전 곡선.

Fig. 6. The first charge-discharge curves of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared at various heat times.

그림 7은 열처리 시간을 변화하여 제조한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 양극 활물질로 하고 0.45mA/cm<sup>2</sup>의 전류를 인가하였을 때 사이클 수에 따른 방전 용량 값을 나타내었다. 전체적으로 열처리 시간이 증가할수록 방전 용량 값은 증가하고 있으며 40회정도 사이클이 진행되어도 그래프의 개형은 변하지 않았다

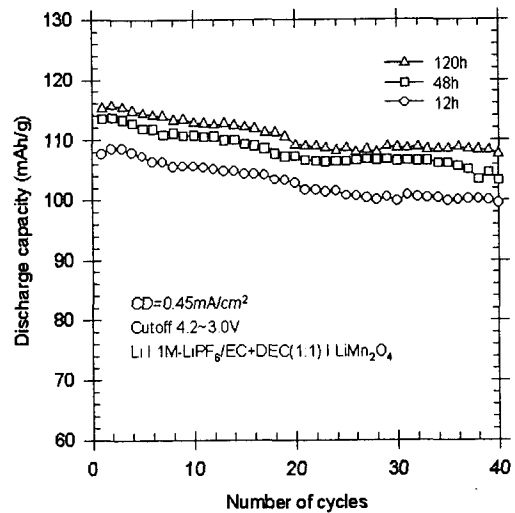


그림 7. 열처리시간을 변화하여 제조한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 전지의 방전 용량곡선.

Fig. 7. Comparison of the discharge cyclability of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathodes synthesized at various heat times.

#### 4. 결론

본 연구에서는 LiOH·H<sub>2</sub>O와 MnO<sub>2</sub>을 1:2의 몰비로 혼합하여 350℃에서 12시간 열처리한 다음 750℃에서 열처리시간을 12~120시간까지 변화하여 스피넬 구조인 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 제조하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 입자의 크기와 모양은 출발물질인 이산화망간과 같은 형상이었고 혼합, 분쇄, 열처리과정을 거치면서 미립자의 리튬염이 이산화 망간 속으로 침투하여 스피넬 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 화합물을 형성하였다.
2. 열처리온도를 변화한 경우 750℃에서는 3.3V의 plateau가 발견되지 않았고 850℃와 900℃에서 3.3V의 plateau가 발견되었다. 이것은 고온도에서 열처리하는 경우 산소의 결합에 의한 가역성을 저하시키는 원인이 된다.

3. 750°C로 고정하고 12, 48, 120시간동안 열처리하였을 경우 초기 방전 용량 값은 107, 113, 115mAh/g으로 시간에 따라 증가하였다.
4. 열처리시간이 증가할수록 방전 용량 값은 증가하고 있으며 장시간 동안 열처리하여도 열처리시간에 비례하여 크게 상승하지는 않았다.
5. 사이클이 진행할수록 방전 용량 값은 감소하였고 곡선의 개형은 변하지 않았다.

#### 참 고 문 헌

1. 芳尾眞幸, "リチウムイオン二次電池 -材料と応用-", 日刊工業新聞社, 1996.
2. K.Sekai, H.Azuma and A.Omaru, "Lithium-ion rechargeable cells with LiCoO<sub>2</sub> and carbon electrodes", J. Power Sources, Vol. 43-44, pp.241-244, 1993.
3. J.Barker, R.Koksbang and M.Y.Saidi, "An electrochemical investigation into the lithium insertion properties of Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub>(0 ≤ x ≤ 1)", Solid State Ionics, Vol. 89, pp.25-35, 1996.
4. J.Cho, J.Guan and M.Liu, "Electrochemical properties of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite electrode in cells based on glass-polymer composite electrolytes", Solid State Ionics, Vol. 95, pp.289-294, 1995.
5. S.Bach, M.Henry, N.Baffier and J.Livage, "Sol-Gel Synthesis of Manganese Oxides", J. Solid State Chem., Vol. 88, pp.325-333, 1990.
6. W.Liu and G.C.Farrington, "Synthesis and Electrochemical Studies of Spinel Phase LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Cathode Materials Prepared by the Pechini Process", J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 3, pp.879-884, 1996.
7. Y.Gao, J.R.Dahn, "Correlation between the growth of the 3.3V discharge plateau and capacity fading in Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> materials", Solid State Ionics, Vol. 84, pp.33-40, 1996.
8. J.Cho, J.Guan and M.Liu, "Electrochemical properties of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite electrode in cells based on glass-polymer composite electrolytes", Solid State Ionics, Vol. 95, pp.289-294, 1995.
9. R.G.Gummow, A.Kock and M.M.Thackeray, "Improved capacity retention in rechargeable 4V lithium/lithium manganese oxide (spinel) cells", Solid State Ionics, Vol. 69, pp.59-67, 1994.