

고상법에 의한 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4(0 \leq x \leq 0.075)$ 의 결정구조와 전기화학적 특성

Electrochemical Properties and Crystal Structure of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4(0 \leq x \leq 0.075)$ Synthesized at Solid State Method

박종광*, 고건문*, 임성훈*, 황중선**, 한병성*

(Jong-Kwang Park*, Gon-Mun Ko*, Sung-Hun Lim*, Chong-Sun Hwang**, Byung-Sung Han*)

Abstract

We have investigated the $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ system as a cathode material for lithium rechargeable batteries. To improve the cycle performance of spinel LiMn_2O_4 as the cathode of 4V class lithium secondary batteries, spinel phase $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4(x=0, 0.025, 0.05, 0.075)$ was prepared at 750°C for 48hr. The preparation of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ from Li_2CO_3 and MnO_2 under air is studied. The compounds were synthesized by using solid-state reaction. Structural refinements were carried out with a Rietveld-refinement program. Electrochemical properties were examined using the $\text{Li}/\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ cells. The capacity of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ decreases with increases lithium content, while the cycle life improves. The initial discharge capacity are 118mAh/g and 116mAh/g for LiMn_2O_4 and $\text{Li}_{1.025}\text{Mn}_2\text{O}_4$, respectively.

Key Words : $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$, spinel, solid state reaction, lithium, Rietveld refinement

1. 서론

리튬2차 전지는 1970년대 중반에 금속 리튬을 이용하여 연구되기 시작하였다. 초기에는 층상구조의 TiS_2 를 양극으로 하고 금속 리튬을 음극으로 하였는데 용량 열화나 수지상(dendrite) 성장에 따른 안전성 문제 때문에 사용에 제약을 받았다. 그후 1978년

에 Armand가 양극과 음극에 리튬이온을 흡장, 방출하는 물질을 이용한 전지를 발표하여 「rocking chair」 전지, 「shuttle cock」 전지라 하였고[1,2], 1987년에는 일본 Sony에서 카본을 음극재료로 하고 LiCoO_2 를 양극재료로 채용한 리튬2차 전지를 발표하여 리튬이온 전지라 명명하였다.

금속 리튬을 채용한 2차 전지는 사이클 수명, 급속 충전, 안전성등 실용화에 따른 문제점이 있었지만 음극에 리튬·탄소층간 화합물을 채용하여 이러한 문제점들을 개선하였다.

리튬2차 전지는 음극과 전해질의 종류에 따라 리튬이온 전지(lithium ion battery), 리튬 폴리머 전지(lithium polymer battery), 그리고 리튬이온 폴리머 전지(lithium ion polymer battery)로 구분할 수 있다[3, 4]. 리튬2차 전지는 양극과 음극 모두 충방전에 있어서 그 구조는 변하지 않으며 리튬이온이 삽입/탈리할 수 있는 재료를 이용한다.[17] 특히, 사이클

* : 전북대학교 전기공학과

** : 담양대학 전기공학과

(전주시 덕진동 1가 664-14 전북대학교)

Fax : 063-277-0918

E-mail : bigtree4u@lycos.co.kr

2000년 11월 21일 접수, 2000년 12월 20일 1차심사완료
2001년 2월 23일 2차심사완료, 2001년 3월 26일 3차심사완료, 2001년 4월 10일 4차심사완료

수명이 길다는 장점과 금속 리튬을 이용하지 않으므로 안전성도 높은 것이 특징이다.[5]

리튬이온 전지에 사용되는 양극 재료로는 천연 금속 산화물인 LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄ 등이 있다 [5-7]. 이들은 모두 CCP(cubic closed packing)배열을 이루고 있다. LiCoO₂는 니켈(Ni)이나 망간(Mn)계 산화물에 비해 높은 가격임에도 불구하고 이론용량이 274mAh/g으로 높고 합성이 쉬워 일찍 상용화되었다. LiNiO₂는 이론용량이 274mAh/g으로 LiCoO₂에 비해 가격이나 자원적인 면에서 유리하나 합성 중에 리튬 층 내에 존재하는 작은 니켈 원자 때문에 층상 구조를 갖기가 어렵다. 망간을 이용한 스피넬 LiMn₂O₄는 코발트나 니켈에 비하여 가격, 독성, 그리고 열적 안전성이 우수하므로 차세대 양극 재료로 많이 연구되고 있다.[16, 18]

스피넬 LiMn₂O₄는 입방형 구조를 유지하며 충방전을 반복함에 따라 망간의 평균 산화수가 3.5미만으로 떨어지면서 Jahn-Teller distortion이 발생한다. 스피넬 구조는 입방체에서 정방체로의 상전이가 일어나고 부피는 약 6.5%정도 증가하며 용량 감소가 일어난다. LiMn₂O₄는 초기 충전후 Li의 일부(x)가 탈도프되어 음극 탄소(CLi_x)에 합성되어 충방전 사이클이 진행되어진다. 이 과정에서 Li의 양의 변화에 따른 전지의 충방전 전압의 변화가 수반되어진다.

따라서 본 연구에서는 리튬염(Li₂CO₃)과 이산화망간(MnO₂)을 출발물질로 하여 하소온도를 600℃에서 열처리하였고 소결온도를 750℃에서 열처리하였다. 리튬 양(x=0, 0.025, 0.05, 0.075)을 과량으로 첨가하였을 때 전기화학적 특성과 결정구조를 분석하여 용량과 충전성과의 관계를 연구하였다.

2. 이론적 고찰

미세 결정구조의 연구는 1913년 Bragg가 분말 X-선 회절 분석법을 이용한 것이 최초이다. 이후 1969년에 리트벨트(Rietveld)가 초미립자 분말 분석법으로 X-선 및 중성자 회절 무늬를 이용하는 해석법을 발표하여 결정구조 해석 기술은 크게 발전되었다. 리트벨트 해석법은 결정 분말의 전체 회절 패턴을 숫자화하여 그 자료 하나 하나를 측정점으로 분석하고, 관찰된 강도와 계산에 의한 강도의 최근접치를 결정구조의 정보로 취하여 모델 파라미터인 구조변수, 회절음영 및 회절 곡형의 변수 등을 이론적인 회절 패턴과 측정된 패턴의 격자상수, 결정구조 파라미터, 피크와 백그라운드의 형상관계 등을 최소자승법으로 일치될 수 있도록 최적화, 정밀화하는

방법이다.[8-10]

리트벨트법은 복합 산화물이나 회절 피크들이 상대적으로 적은 단일 구조들을 해석할 때 효과적이지만 curve fitting에 의해서 분리될 수 없을 정도로 피크가 겹쳐질 때는 해석하기가 어렵다.

리트벨트 해석 프로그램 중 RIETAN시스템은, 각도 분산형 회절 계로 측정된 X-선, 반사광, 중성자를 이용한 회절 데이터를 해석하기 위한 소프트웨어 패키지이다. 프로그램 구성은 1) 결정학 자료와 산란 인자가 수록되어 있는 자료 2) 관측된 X-선 회절 패턴 자료와 정밀화 조건 및 변수 등이 수록된 자료 3) 위의 두 자료와 실행할 수 있는 반사의 계산강도(y_i)가 계산되고, 그 결과를 출력할 수 있게 구성되어 있다. 리트벨트법에서는 분말 회절 패턴을 표시하는 변수 파라미터들의 집합, $x (x_1, x_2, x_3, \dots)$ 를 비선형 최소자승법에 의해서 정밀화한다. 이것을 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$S(x) = \sum_i w_i [y_i - f_i(x)]^2 \quad (1)$$

여기에서 w_i는 통계적 가중인자(=1/y_i)이며, y_i와 f_i(x)는 i단계에서의 관측 강도와 계산 강도이다. 계산강도 f_i(x)는 브래그 반사 강도(y_{ibc})와 백그라운드 강도(y_{ibc})를 더한 값이며 식 2와 같다.

$$f_i(x) = y_{ibc} + y_{ibc} = I(Q_i)A(Q_i)S \sum_k m_k |F_k|^2 E_k P_k L(Q_k) \Phi(Q_i - Q_k) + y_{ibc} \quad (2)$$

리트벨트 해석법은 두개 값의 자승 합을 최소화하는 확장목적함수 F(a, t^(k))에서 두 값의 자승 합과 제약 조건으로부터의 이탈량과 자승 합에 가중치를 곱한 것의 합을 최소화한다는 문제로 변환된다. 최소화하는 방법으로는 Gauss-Newton법, Modified Marquardt법, Conjugate-direction법¹⁾이 있다.[11-13]

분말 X-선 회절에서 곡형 함수의 변수는 회절선의 위치(2θ_k)와 회절 세기의 절반에서 곡선의 넓이인 반치폭 FWHM (Full Width Half maximum)이다. 일반적으로 분말 X-선 회절 분석에서 곡형 함수는 가우스 함수, 로렌츠 함수, Pearson VII 및 Pseudo-Voigt 함수가 많이 이용된다.[31] 표 1은 각도 분산형 회절법의 프로파일 계수를 나타내고 있다. 실측 값과 계산 값이 일치하는 지의 좋고 나쁨을 나타내는 척도로서 다섯 개의 R인자(R-factor)가

표 1. 각도 분산형 회절법의 프로파일 계수.
Table 1. Symmetric profile-shape functions for angle-dispersive powder diffraction.

계수	반응식
가우스 계수	$\frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}H_k} \exp\left[-4 \ln 2 \left(\frac{\Delta 2\theta}{H_k}\right)^2\right]$
로렌츠 계수	$\frac{2}{\pi H_k} \exp\left[1 + 4 \left(\frac{\Delta 2\theta}{H_k}\right)^2\right]^{-1}$
수정 로렌츠 계수	$\frac{4\sqrt{2^{1/2}-1}}{\pi H_k} \left[1 + 4(\sqrt{2}-1) \left(\frac{\Delta 2\theta}{H_k}\right)^2\right]^{-2}$
중간 로렌츠 계수	$\frac{\sqrt{2^{2/3}-1}}{H_k} \left[1 + 4(2^{2/3}-1) \left(\frac{\Delta 2\theta}{H_k}\right)^2\right]^{-1.5}$
Pseudo-Voigt	$\eta G_L(\Delta 2\theta) + (1-\eta)G_G(\Delta 2\theta)$
Person VII 계수	$\frac{2\Gamma(m)\sqrt{2^{1/m}-1}}{\sqrt{\pi}\Gamma(m-0.5)H_k} \left[1 + 4(2^{1/m}-1) \left(\frac{\Delta 2\theta}{H_k}\right)^2\right]^{-m}$
Voigt 계수	$\frac{1}{\beta_G} Re\left[\omega \left(\frac{\sqrt{\pi} \Delta 2\theta }{\beta_G} + i \frac{\beta_L}{\sqrt{\pi}\beta_G}\right)\right]$

있다. R인자로는 R_{WP}(weighted pattern R-factor), R_P(pattern R-factor), R_e(expected R-factor), R_B(bragg R-factor), R_F(structure factor R-factor) 등이 있으며 일반적으로 구조에 대한 정산이 만족하게 이루어진 경우 R인자는 감소하게 된다[8].

표 2는 리트벨트해석 결과를 평가하는 지표 값을 나타내었다.

그림 1은 스피넬 LiMn₂O₄의 결정구조로 Fd $\bar{3}m$ 의 공간 그룹에 속하며 산소이온이 ccp(cubic close packed)배열을 이루고 있다. Normal 스피넬에서 리튬이온은 사면체자리(tetrahedral sites 8a)에서 망간과 산소이온이 팔면체자리(octahedral sites 16d, 32e)에 각각 위치한다. 이 구조는 면과 모서리를 공유하면서 3차원적인 배열을 할 수 있도록 8a면은 빈 팔면체자리(octahedral sites) 16c를 면 공유한다.

λ -MnO₂를 방전시키면 사면체 8a위치에 리튬이온이 삽입되면서 정방정 스피넬 구조를 취한다. 이때 팔면체 위치를 점유하는 Mn⁴⁺가 e_g궤도에 전자를 갖는 고 스핀 Mn³⁺ (d⁴=t³_{2g}e¹_g)로 환원됨에 따라 격자의 Jahn-Teller 불안정성이 높아진다. 방전을 계속 하면 입방정에서 정방정으로 Jahn-Teller distortion

표 2. 리트벨트해석의 결과를 평가하는 지표.
Table 2. Indices for evaluating the results of Rietveld analysis.

R 인자	반응식
R-weighted	$R_{WP} = \left[\frac{\sum_i W_i (y_i - f_i(x))^2}{\sum_i W_i y_i^2} \right]^{1/2}$
R-pattern	$R_P = \frac{\sum_i y_i - f_i(x) }{\sum_i y_i}$
R-Bragg	$R_B = \frac{\sum_k I_k(o) - I_k(c) }{\sum_k I_k(o)}$
R-structure	$R_F = \frac{\sum_k [I_k(o)]^{1/2} - [I_k(c)]^{1/2} }{\sum_k [I_k(o)]^{1/2}}$
R-expected	$R_e = \left[\frac{N_D - N_r - N_o}{\sum W_i y_{i,o}^2} \right]^{1/2}$
Goodness of	$S = \left[\frac{\sum_i W_i [(y_i - f_i(x))^2]}{N - P} \right]^{1/2}$

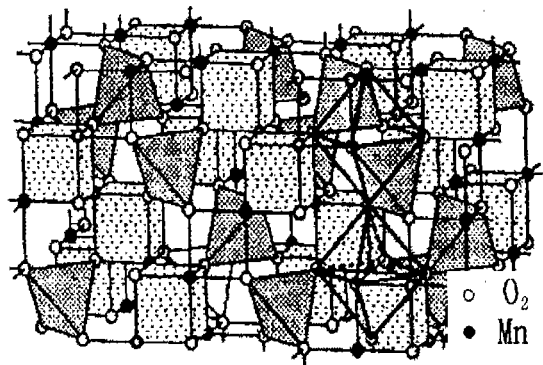


그림 1. 스피넬 LiMn₂O₄의 결정 구조.
Fig. 1. Crystal structure of spinel LiMn₂O₄.

을 일으킨다. 방전과정에서 리튬은 8a사면체 위치에서 면 공유하는 16c 팔면체 위치로 변해 방전전압은 4V에서 2.9V로 급속히 저하한다.[14,15]

3. 실험 방법

스피넬 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 를 제조하기 위하여 출발 물질로 이산화 망간 (MnO_2 , Chemical Manganese Dioxide, Sedema, WSLi)과 리튬 염 (Li_2CO_3)을 출발 물질로 사용하였다. 막자 사발과 자동 믹서로 장시간 동안 분말을 혼합, 분쇄한 후 고상법(solid state method)을 이용하여 열처리하였다. 분말 속에 포함되어 있는 CO_2 가스 및 수분을 제거하기 위해 600°C 12시간동안 하소한 다음 750°C 의 온도에서 48시간동안 재 열처리하여 합성하였다. 시료의 결정 구조는 Rigaku사의 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5405\text{\AA}$)을 타겟으로 쓰는 X-선 회절 분석기를 사용하여 측정하였다. 2θ 는 $15\sim 130^\circ$ 범위에서 step scan mode로 하였고 스텝을 0.05° 로 하고 고정시간(fixed time)을 10초로 하였다.

실험용 전지의 조립은 상대습도 2% 미만인 드라이룸(Harris Environmental System, USA)에서 조립하였다. 열처리 조건을 변화하여 제조한 시료를 양극 활물질로 하고 도전재와 결합제의 비율을 85:10:5로 혼합하였다. 시료를 균일하게 펼치고 Exmet를 포개어 압착한 다음 실험용 셀을 구성하기 위하여 적당한 크기($1\times 1.3\text{cm}$)로 절단하였다. 스폿 용접기(spot welder)를 사용하여 양극을 만들었고 전지를 조립할 때까지 70°C 의 진공 건조기에서 건조하였다. 음극으로는 금속 리튬(Foot Mineral Co., U.S.A.)을 기준 전극과 상대 전극으로 사용하였다.

충방전 실험은 2극 셀(two-electrode cell)형태로 만들었고 전해액은 1M의 $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}(1:1)$ (Mitsubishi Chem., Japan)을 사용하였다. 충방전 시험기(Maccor tester)를 사용하여 정전류 정전압 방식으로 행하였고, cut-off 전압은 $3.0\text{V}\sim 4.2\text{V}$ 영역에서 $0.2\sim 0.6\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류를 인가하여 측정하였다. 음극과 기준 전극은 리튬 금속을 사용하여 3극 셀 형태로 조립하였다. 순환전위 전류법으로 potentiostat/galvanostat(EG&G, model 273)을 이용하여 $3.0\sim 4.5\text{V}$ 의 영역에서 $0.1\text{mV}/\text{s}$ 의 주사 속도로 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

그림 2는 리트벨트법을 이용하여 스피넬 LiMn_2O_4 의 결정구조 파라미터를 정밀화한 경우의 X-선 회절 패턴이다. LiMn_2O_4 의 결정학적 구조는 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ 공간 군에 속하는 cubic 구조임을 확인하였으며 격자 상수 값은 8.230\AA 이었다. 리튬이온은 8a 면과 16d 면에 위치하고 있으며 16c 면에서는 리튬이온이 발

견되지 않았다. 망간 이온은 16 d면에 산소 이온은 32e 면에 위치하고 있고, 자리 점유율은 망간은 0.9976\AA , 산소는 1.323\AA 을 나타내고 있다. X-선 회절 분석으로 nbeam=1과 nmode=1로하여 R인자를 정밀화하고 보정된 파라미터를 입력하였을 때 R인자 값을 표 3에 나타내었다. 본 실험에서 정밀화된 최적화 값을 얻기 위하여 정밀화 과정을 반복 수행한 결과 $R_{wp}=7.91[\%]$ 로 정밀화된 값을 얻을 수 있었다. 정밀화된 R인자에 대한 적합성은 s로 표시되며, s값은 $s=R_{wp}/R_e$ 로 표현된다.

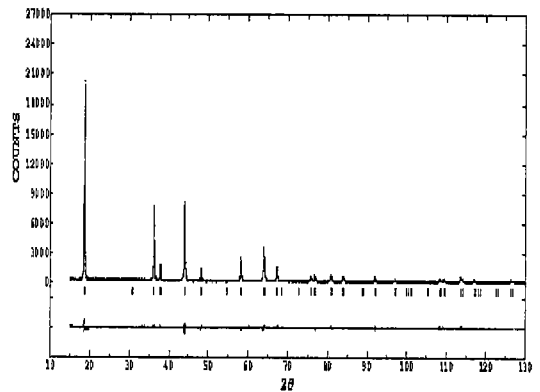


그림 2. 750°C 에서 제조한 LiMn_2O_4 시료의 리트벨트 정밀화한 경우의 X-선 회절 패턴.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns Rietveld-refinement profiles for the LiMn_2O_4 sample prepared at 750°C .

표 3. 정밀화 R인자.

Table 3. Refinement of R factor.

Space group : $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, No. 227, $a_0 : 8.230\text{\AA}$				
Atom	Site	$x=y=z$	g	$B(\text{\AA})^2$
Li(1)	8a	0	1.106	2.348
Li(2)	16d	0.625	2.14×10^{-2}	1.0
Mn	16d	0.625	0.9976	0.9976
O	32e	0.976	1.323	1.323

그림 3은 전류밀도를 0.2, 0.3, 0.45, 0.6mA/cm²로 변화하여 측정 한 경우의 시간과 전압과의 관계를 나타내고 있다. 전류밀도가 0.2mA/cm²인 경우 충방전 과정에서 곡선의 모양이 대칭을 이루고 있다. 전류밀도가 증가할수록 충방전시간은 짧아지고 있으며 곡선의 형태도 L자 모양에서 S자 모양으로 변하고 있다. 전류밀도가 0.2mA/cm²로 인가한 경우 충전과 방전 용량은 각각 128mAh/g, 123mAh/g으로 전류밀도를 증가한 시료보다 용량이 높게 나타났다.

그림 4는 750℃에서 48시간동안 열처리한 경우로 Li_{1-x}Mn₂O₄를 0.1mV/s의 scan rate로 5번 충방전한 경우이다. 그림에서 4V와 4.25V에서 두 개의 산화곡선을 관찰할 수 있다.

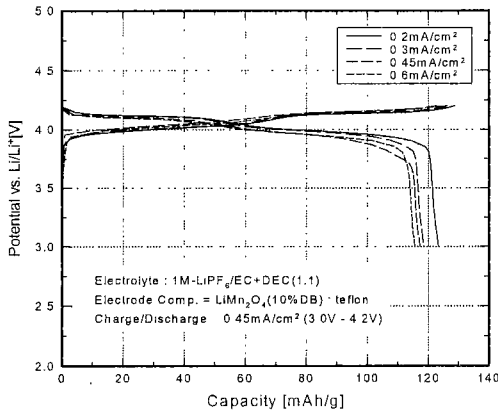


그림 3. 전류밀도를 변화한 경우의 스피넬 LiMn₂O₄의 충방전 용량.

Fig. 3. Charge and discharge capacity of spinel LiMn₂O₄ at various current density.

이것은 리튬이온이 전해질로부터 스피넬 LiMn₂O₄의 결정구조의 사방정 8a 면으로 삽입된다. 소수의 리튬(Li⁺)이온이 스피넬 구조의 사방정 면으로 이동할 때 주변의 리튬이온들 사이의 반발력은 약해진다.

사방정 면에 Li⁺이온들이 증가되면 각각의 리튬이온의 활동성은 사방정 면을 둘러싸고 있는 4개의 리튬이온들로 인하여 작용을 받는다. 리튬이온들 사이의 상호작용으로 CV곡선에서 피크가 분리된다.

분리된 피크의 에너지는 각각의 리튬이온에 대해 약 0.02eV이다. 이와는 반대로 LiMn₂O₄가 산화될 때 2개의 산화 피크가 나타난다. 이것은 리튬이온들이 스피넬 구조의 면으로부터 빠져 나오기 때문이다.

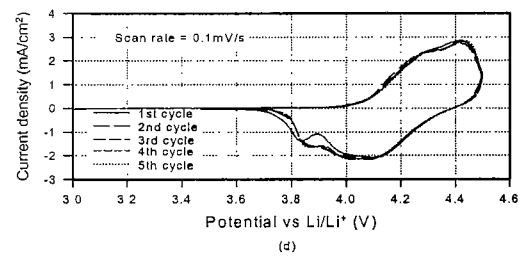
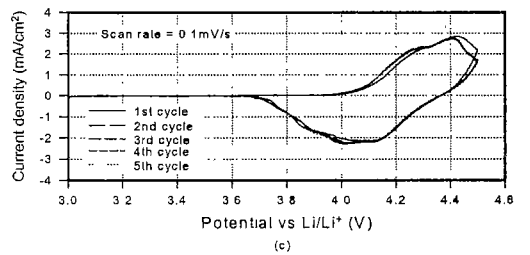
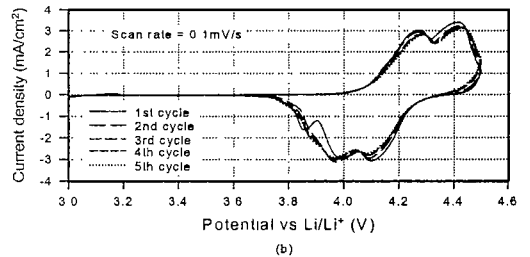
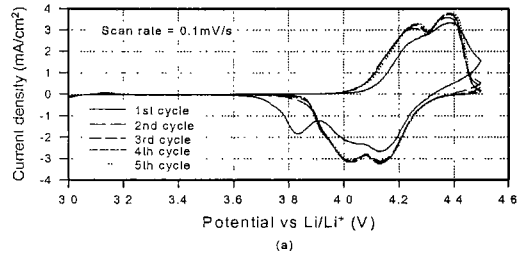


그림 4. Li/Li_{1-x}Mn₂O₄ 전지의 순환전위 전류곡선. (a) LiMn₂O₄, (b) Li_{1.025}Mn₂O₄, (c) Li_{1.05}Mn₂O₄, and (d) Li_{1.075}Mn₂O₄

Fig. 4. Cyclic voltammogram for Li/Li_{1-x}Mn₂O₄cell. (Scan rate ; 0.1mV/s, Potential range; 3.0~4.5V vs.Li/Li⁺) (a) LiMn₂O₄, (b) Li_{1.025}Mn₂O₄, (c) Li_{1.05}Mn₂O₄, and (d) Li_{1.075}Mn₂O₄

그림 4(a)와 4(b)의 경우 3.1V에서 산화 피크가 나타났으며 그림 4(c)와 4(d)의 경우 산화 피크는 나타나지 않았다. 또한 4.3V에서의 피크의 크기가 리튬 양이 증가할수록 줄어들고 있으며 그림 4(d)의 경우 산화 피크가 명확하게 구분되지 않았다. 이것은 사방정 8a면에 리튬이온이 증가하여 리튬이온들 사이의 반발력으로 인해 삽입과 탈리 현상이 어렵기 때문이다.

그림 5는 열처리 조건을 750°C에서 48시간 고정하고 리튬 과량을 변화하여 제조한 비화학량량 스피넬 $Li_{1+x}Mn_2O_4$ 에 대한 시료를 전압구간 3.0~4.2V 영역에서 전류를 0.45mA/cm²로 인가하였을 때 전압과 시간의 관계를 나타내었다. x=0인 경우가 가장 높은 값을 나타내고 있으며 함량이 증가할수록 충전 시간 간격이 감소하고 있다.

그림 6은 $Li_{1+x}Mn_2O_4$ 의 사이클 수에 따른 방전 용량을 나타내고 있다. x값이 변하지 않은 $LiMn_2O_4$ 의 경우 방전용량이 117mAh/g이었고 x값이 0.025몰 비로 첨가된 경우 116mAh/g을 나타냈다. 또한, 30번 충방전을 진행하였을 경우와 방전 용량은 감소하고 있다. $Li_{1.05}Mn_2O_4$ 와 $Li_{1.075}Mn_2O_4$ 는 초기 용량은 적었지만 30회 이후 방전 용량은 일정하게 나타나고 있다. 이것은 그림 4에서와 같은 결과를 나타내고 있다.

그림 7은 주사전자현미경 사진을 나타내었다. 그림 7(a)는 $LiMn_2O_4$ 의 결정분말을 나타내고 있으며 입자들의 크기가 30μm이하로 구형의 입자모양을 하

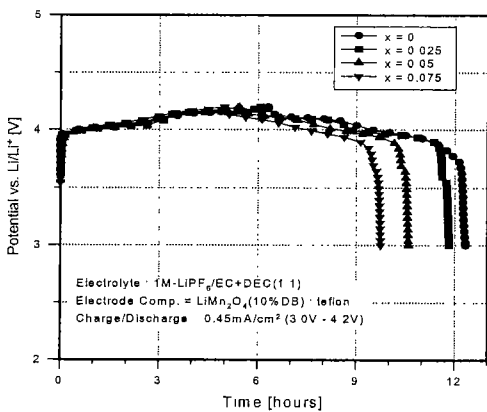


그림 5. 리튬 과량(0≤x≤0.075)을 변화하여 제조한 스피넬 $Li_{1+x}Mn_2O_4$ 의 1회 사이클의 용량곡선.

Fig. 5. The first capacity curves of $Li_{1+x}Mn_2O_4$ (0≤x≤0.075) prepared at various lithium quantity.

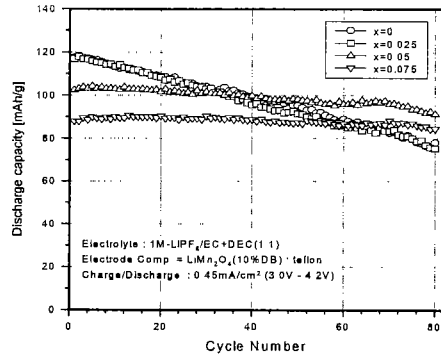


그림 6. 리튬 양(0≤x≤0.075)을 변화하여 제조한 스피넬 $Li_{1+x}Mn_2O_4$ 의 방전 용량 곡선.

Fig. 6. Discharge capacity curves of $Li_{1+x}Mn_2O_4$ cathodes synthesized at various lithium quantity.

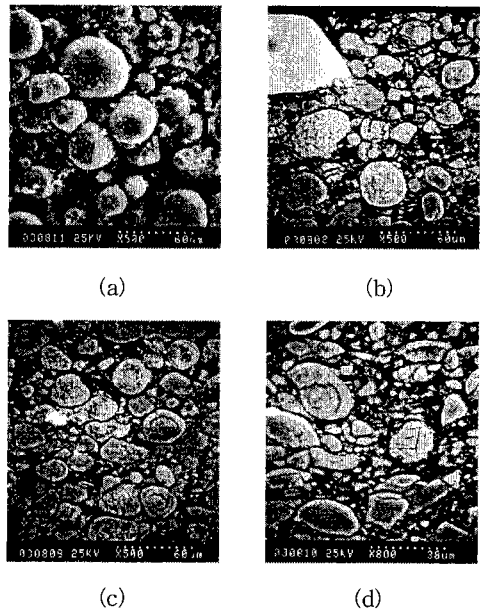


그림 7. 리튬 양을 변화하여 제조한 $Li_{1+x}Mn_2O_4$ 의 SEM 사진.

(a) powder, (b) $LiMn_2O_4$, (c) $Li_{1.025}Mn_2O_4$, and (d) $Li_{1.075}Mn_2O_4$

Fig. 7. SEM images of $Li_{1+x}Mn_2O_4$ prepared at various lithium quantity.

(a) powder, (b) $LiMn_2O_4$, (c) $Li_{1.025}Mn_2O_4$, and (d) $Li_{1.075}Mn_2O_4$

고 있다. 그림 7(b)는 750°C에서 열처리한 시료의 단면사진을 나타내고 있다. 조직의 단면이 양극의 모양을 하고 있고 충방전 후의 그림 7(c)와 7(d)는 결정구조 형상이 많이 손상되어 있으며 전지 용량과 밀접한 관계가 있는 것을 알 수 있다.

5. 결 론

리튬염(Li₂CO₃)과 이산화망간(MnO₂)을 출발물질로 하여 하소온도를 600°C에서 12시간 열처리하였고, 소결온도를 750°C에서 48시간동안 열처리하여 시료를 제조하였다. 리튬 양(x=0, 0.025, 0.05, 0.075)을 첨가하였을 때 결정구조와 전기화학적 특성을 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 750°C에서 48시간동안 합성한 스피넬 LiMn₂O₄의 결정학적 구조는 Fd $\bar{3}$ m 공간 군에 속하는 cubic 구조임을 확인 하였고, 격자상수 값은 8.230 Å 이었다. 리튬이온은 8a면과 16d면에서 관찰되었고 16c면에서 발견되지 않았다. 망간이온과 산소이온은 16d면과 32e면에 위치하고 있는 것을 확인하였다.
- x=0.025첨가한 경우 2개의 산화, 환원 피크가 뚜렷이 분리되었다. x=0.05와 x=0.075를 첨가한 경우는 1개의 산화, 환원 피크만 관찰되었고, 충방전 용량이 감소되는 것을 알 수가 있었다.
- 리튬 양(0≤x≤0.075)을 변화하여 제조한 경우 LiMn₂O₄와 Li_{1.025}Mn₂O₄는 초기 방전용량이 우수하였지만 30회 이상 진행한 다음 Li_{1.05}Mn₂O₄와 Li_{1.075}Mn₂O₄보다 방전 특성이 감소하였다.

여러 가지의 특성을 검토해 볼 때 스피넬 LiMn₂O₄는 우수한 용량 특성과 사이클 특성을 보였으며 가격이 비싼 LiCoO₂의 대체물질로 사용 가능하다는 결론을 얻었다. 여기서 얻어진 연구 결과를 바탕으로 향후 포터블 응용 기기 등의 전원에 적합한 전지 개발에 활용하고자 한다.

참고 문헌

- [1] R. Koksang, K. Barker, H. Shi and M. Y. Saïdi, "Cathode materials for lithium rocking chair batteries", *Solid State Ionics*, Vol. 84, pp.1-21, 1996.
- [2] H. Huang and P. G. Bruce, "A 4V Lithium Manganese-Oxide Cathode for Rocking-Chair Lithium-Ion Cells", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 141, No. 9, pp.L106-L107, 1994.
- [3] G. Pistoia and A. Antonini, "Lithiated MnO₂ Phases as Cathodes for 3V Li and Li-Ion Cells", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, No. 5, pp. 1553 -1559, 1997.
- [4] 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*, Vol. 34, pp. 39-49, 1991.
- [5] Y. Xia and M. Yoshio, "Studies on Li-Mn-O spinel system (obtained from melt-mpregnation method) as positive electrodes for 4V lithium batteries. Part III. Characterization of capacity and rechargeability", *J. Power Sources*, Vol. 63, pp.97-102, 1996.
- [6] G. G. Amatucci, J. M. Tarascon, D. Larcher and L. C. Klein, "Synthesis of electrochemically active LiCoO₂ and LiNiO₂ at 100°C", *Solid State Ionics*, Vol. 84, pp.169-180, 1996.
- [7] S. Yamada, M. Fujiwara and M. Kanda, "Synthesis and properties of LiNiO₂ as cathode material for secondary batteries", *J. Power Sources*, Vol. 54, pp. 209-213, 1995.
- [8] 泉 富士夫, "리트벨트법", *日本結晶學會誌*, 34, pp.76-85, 1992.
- [9] 泉 富士夫, "리트벨트법 によ 結晶構造の精密化", *應用 物理*, 第 59卷, 第 1号, pp.1-17, 1990.
- [10] K. D. M. Harris and M. Tremayne, "Crystal Structure Determination from Powder Diffraction Data", *Chem. Mater.* Vol. 8, pp.2554-2570, 1996.
- [11] T. Nakagawa and Y. Oyanagi, in K. Matusita (Editor), "Recent Denelopments in Stastical Inference and Data Analysis", North-Holland, Amsterdam, p.221, 1980.
- [12] R. Fletcher, "A Modified Marquardt Subroutine for Non-Linear Least Squares", *AERE Harwell*, 1971.
- [13] M. J. D. Powell, *Computer J.*, Vol. 7, p.155,

1964.

- [14] N. Kumagai, T. Fujiwara and K. Tanno, "Physical and Electrochemical Characterization of Quaternary Li-Mn-V-O Spinel as Positive Materials for Rechargeable Lithium Batteries", *J. Electrochem. Soc.* Vol. 143, No. 3, pp. 1007-1013, 1996.
- [15] C. J. Chen and M. Greenblatt, "Lithium Insertion Compounds of LiFe_5O_8 , $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$ and $\text{Li}_2\text{ZnMn}_3\text{O}_8$ ", *J. Solid State Chemistry*, Vol. 64, pp.240-248, 1986.
- [16] 한태희, 박종광, 한병성, "열처리 조건에 따른 스피넬 LiMn_2O_4 의 전기화학적 특성", 전기전자재료 학회 논문지, Vol. 12, No. 1. pp.50-55, 1999.
- [17] 박종광, 한태희, 박종환, 한병성. "무질서한구조의 Petroleum Cokes를 이용한 리튬이온 이차전지의 음극 활물질 연구", 전기전자재료 학회 논문지, Vol. 12, No. 3. pp.236-241, 1999.
- [18] 정인성, 송희웅, 이진, 박계춘, 박복기, 구할본, "열처리 조건에 따른 LiMn_2O_4 정극 활물질의 결정구조와 전기화학적 특성의 변화", 전기전자재료 학회 논문지, Vol. 12, No. 4. pp.354-360, 1999.