

졸-겔 방법에 의한 LiMn_2O_4 의 합성 및 전기화학적 거동

정의덕* · 문성욱 · 이학명 · 원미숙* · 윤장희* · 박덕수 · 심윤보†

부산대학교 자연과학대학 화학과

*한국기초과학지원연구원 부산분소

(2003년 3월 24일 접수 : 2003년 9월 8일 채택)

Synthesis of Lithium Manganese Oxide by a Sol-Gel Method and Its Electrochemical Behaviors

Euh-Duck Jeong*, Sung-Wook Moon, Hak-Myoung Lee, Mi-Sook Won*,
Jang-Hee Yoon*, Deog-Su Park, and Yoon-Bo Shim†

Department of Chemistry, Pusan National University, Busan, 609-735, Korea

*Busan Branch, Korea Basic Science Institute, Busan, 609-735, Korea

(Received March 24, 2003 : Accepted September 8, 2003)

초 록

리튬이온전지 양극재료로서 리튬-망간계 산화물을 졸-겔 방법으로 전구물질을 합성하여 400°C와 800°C에서 열처리하여 합성하였다. 출발물질로는 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOLi}$ 와 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였다. 열분석 측정을 통해 열처리 조건을 정하였다. 또한 합성된 물질은 X-선 회절분석으로 구조를 확인하였으며 형상 및 입자의 크기는 주사전자현미경으로 측정하였다. 전기화학적 특성은 1.0 M LiClO_4 /propylene carbonate(PC) 전해액 조건에서 순환전압전류법, chronoamperometry, 교류 임피던스 법 및 정전류 충·방전 특성을 조사하였다. 교류 임피던스 법으로 확산계수를 측정 한 결과 $6.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 를 나타내었다.

Abstract : A precursor of lithium manganese oxide was synthesized by mixing $(\text{CH}_3)_2\text{CHOLi}$ with $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in ethanol using a sol-gel method, then heat-treated at 400 and 800°C in air atmosphere. The condition of heat treatment was determined by thermogravimetric analysis/differential thermogravimetric analysis (TGA/DTA). The characterization of the lithium manganese oxide was done by X-ray diffraction (XRD) spectra and scanning electron microscopy (SEM). The electrochemical characteristics of lithium manganese oxide electrode for lithium ion battery were measured by cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry and AC impedance method using constant charge/discharge process. The electrochemical behaviors of the electrode have been investigated in a 1.0 M LiClO_4 /propylene carbonate electrolyte solution. The diffusivity of lithium ions, D^{Li^+} , as determined by AC impedance technique was $6.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Key words: Sol-gel, Lithium manganese oxide, Impedance spectroscopy, Charge/Discharge capacity

1. 서 론

1980년대 들어 새로운 리튬 2차전지 시스템의 음극 활물질(anode active material)을 리튬 금속 대신에 리튬 이온을 층간 삽입(intercalation) 시킬 수 있는 물질인 탄소(carbon) 혹은 흑연(graphite) 계통으로 대체하고 양극 활물질(cathode active material)로 리튬 이온의 층간 삽입이 가능한 전이금속산화물을 사용한 전지로 리튬 이온 2차전지가 연구되기 시작하였다. 그 후 1991년 말에는 Sony Energy Tec.에서 전지 수명이 1,000회 이상인 3.6 V급 소형 LiCoO_2 /탄소(Carbon) 이온 2차전지를 실용화했다.^{1,2)} 리튬 이온 2차전지는 리튬 금속을 사용하지 않으므

로 안전성과 전지 수명 문제가 해결될 수 있으며 생산 단가가 낮으므로 고체전해질형 전지와 더불어 첨단 2차전지로서의 응용에 관한 많은 연구가 계속되고 있으나 고상 반응(solid state reaction)에 의해 제조하므로 박막을 위한 입자 크기인 μm 단위 이하로는 조절하기가 쉽지 않다. LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 및 LiMn_2O_4 물질들은 리튬 이온 2차전지 양극(cathode)물질로 사용 할 수 있으므로 최근에 많은 연구가 진행되고 있다.³⁻⁵⁾ 이들 산화물들은 비수용액에서 전극 전위가 4 V vs. Li/Li^+ 정도의 높은 전위를 나타내므로 리튬 이온 및 고체전해질형 2차전지의 전극물질로 이용될 수 있다. 환경 친화성이 큰 이산화망간은 천연에서 다량 산출되고 리튬 1차전지용 물질로 많이 사용되고 있다. 이산화망간에는 γ - MnO_2 , δ - MnO_2 , Li_2MnO_3 , α - MnO_2 , LiMn_2O_4 , γ - MnO_2 및 λ - MnO_2 등의 여러가지 결정

†E-mail: ybshim@pusan.ac.kr

형태가 존재한다.⁶⁾ 현재 2차전지용으로는 LiMn_2O_4 및 LiOH 와 MnO_2 를 375°C 에서 열처리하여 얻은 소성체로 Li_2MnO_3 와 $\gamma\text{-MnO}_2$ 의 복합체 구조인 CDMO(Composite Dimensional Manganese Oxide) 등이 많이 사용하고 있다.⁷⁻⁹⁾ 최근에 Na_2CO_3 와 MnO_2 를 출발 물질로 NaMnO_2 를 합성한 후 핵산 속에서 LiCl 혹은 LiBr 을 사용하여 스피넬형(spinel type)이 아닌 층상 구조의 LiMnO_2 를 합성한 연구도 있다.¹⁰⁾ $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 는 스피넬형 화합물이고 3차원적인 골격구조를 가지고 있으며 $0.2 < x < 1$ 의 범위에서 3~4.5 V 범위에서 충·방전이 가능하다. LiMn_2O_4 의 이론 용량은 148.2 mAh/g으로 다소 낮지만, LiMn_2O_4 당 한 개의 리튬이 탈 삽입 가능하기 때문에 LiCoO_2 및 LiNiO_2 가 0.5개의 탈 삽입하는 것을 고려하면 거의 비슷한 에너지 밀도를 가진다고 볼 수 있다. 그러나 리튬의 삽입에 따라 구조가 Jahn Teller 일그러짐에 의해 육방체(cubic) 구조에서 사면체(tetragonal) 구조로 바뀌고 부피가 약 6.5% 정도 증가하는 문제도 있다. 이 화합물은 특히 과잉의 리튬을 삽입하여 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 로 만들 수 있기 때문에^{11,12)} 음극으로 탄소 재료를 이용할 때 나타나는 비 가역 용량의 보상에 이용할 수 있다는 장점이 있다. LiMn_2O_4 및 CDMO는 망간의 가격이 싸고 환경 문제가 적다는 점에서 많은 관심을 끌고 있다. 그러나 리튬염의 종류, 농도, 열처리 조건 등에 따라 다양한 구조를 가지며 전기 화학적 특성 또한 다르기 때문에 계속적인 연구가 필요하며 아직까지 상용화 단계에는 이르지 못하고 있다. 리튬망간산화물의 합성에서, AMnO_4 ($A = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{N}(\text{CH}_3)_4^+$) 수용액에 류마릭산($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$) 같은 유기환원제를 이용해 졸-겔 방법,¹³⁾ 비활성 기체 분위기에서 출발 물질인 아세테이트 및 질산염 용액에 LiOH 와 NH_4OH 를 첨가한 가수분해 반응을 이용한 침전법^{14,15)}, Li_2CO_3 와 MnCO_3 를 핵산을 사용하여 850°C 로 열처리한 방법¹⁶⁾ 과 LiOH 와 MnO_2 를 용융 삽입법으로 합성한 예도 있으며¹⁷⁾, 시트릭산과 에틸렌 글리콜을 혼합한 후 LiNO_3 및 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 이용하여 LiMn_2O_4 를 합성하여 전기화학적 특성을 연구한 예도 있다.¹⁸⁾ 이외에도 리튬 아세테이트와 망간 아세테이트를 수용액상에서 졸-겔법으로 전구물질을 합성하고 300°C 3 hr, 800°C 48 hr으로 열처리하여 LiMn_2O_4 를 합성하였고,¹⁹⁾ LiNO_3 와 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 을 시트레이트 겔 방법으로 합성을 한 바 있다.²⁰⁾ 최근에는 시트릭산 및 아디피산을 사용한 졸-겔 방법으로 LiMn_2O_4 를 합성을 여러 그룹에서 연구한 바 있으며²¹⁻²⁶⁾, 비수용성 졸-겔 방법으로 $\text{LiCH}_3\text{COCHCOCH}_3$ 와 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)$ 를 1-부탄올과 아세트산 용액속에서 합성한 예도 있다.²⁷⁾

본 연구에서는 전이금속산화물인 LiMn_2O_4 를 합성하기 위해 알코올 용매 속에서 졸-겔 법으로 합성하였다. 알콕시드와 같은 유기금속 화합물의 고분자화에 의해 연속적인 망상조직으로 겔을 형성하여 화학양론적 조성을 가지며 다 성분계의 균일한 산화물을 얻을 수 있었다. 전구물질을 저온 및 고온에서 각각 열처리시켜 LiMn_2O_4 를 제조하였다. 이 전구물질을 리튬 이온 2차전지의 음극으로 사용하기 위해 전기화학적 특성을 조사하였다. 졸-겔법으로 전이금속산화물을 제조하면 서론에서 언급한 것과 같은 여러 장점들이 있다. 제조한 전이금속산화물의 결정구조 파악을 X선 회절 분석을 행하였으며, SEM 사진 관찰을 통하여 분말의 형상을 조사하였다. 또한 합성된 LiMn_2O_4 로 제조한 전극으로 구성된 리튬이온 2차전지의 전극 특성을 파악하기 위해 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV), 정전류 충·방전 특성 및 교류 임피던스 측정법을 이용하여 리튬의 삽입/탈 삽입에 따른 특성을 연구하였다.

2. 실험

2.1. LiMn_2O_4 의 합성

본 연구에서 졸-겔법을 사용한 LiMn_2O_4 의 합성을 위해서 glove box (Jisico Co.)내에서 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOLi}$ (Aldrich Co.) 9.9 g을 메탄올 (Hayman LTD-A.R. Quality, 99.9%) 300 ml에 녹인다. 이 용액에 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Co.) 73.5 g을 메탄올 600 ml에 녹인 용액을 저어주면서 서서히 첨가하여 8시간 동안 반응시켜 유기 금속 착물의 졸 용액을 제조하였다. 이때 Li와 Mn의 비는 1:2 몰비로 하여 반응시켰다. 메탄올을 서서히 증발시켜 농축용액을 만들고 질화시켜 LiMn_2O_4 전구물질 (precursor) 분말을 합성하였다. 열분석 결과를 바탕으로 이 전구물질 분말을 튜브형 전기로에 넣고 승온 속도를 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하여 공기 분위기에서 400°C 및 800°C 에서 각각 12시간씩 열처리 후 막자사발을 이용해 분쇄(grinding)하고 메탄올 (Hayman LTD. A.R. Quality, 99.9%) 용액에서 교반하여 여과한 후 진공 건조기에 건조하여 LiMn_2O_4 분말을 얻었다. Fig. 1에 LiMn_2O_4 의 합성 과정에 관한 개략도를 나타내었다.

2.2. 전극제조

LiMn_2O_4 전극을 제조하기 위하여, 활물질은 400°C 및 800°C 로 열처리한 LiMn_2O_4 를 각각 84%씩 첨가하고, 도전제로 10% 아세틸렌 블랙, 결합제로는 6% 폴리비닐리덴플루로라이드 (polyvinylidene fluoride, PVDF)를 N-메틸피롤리돈(N-methyl pyrrolidone, NMP)에 녹여 균일하게 혼합하였다. NMP 용액을 첨가하여 적절한 점도를 가지는 슬러리(slurry)로 만들어 집전극 (current collector) 위에 도포하고, LiMn_2O_4 전극은 1 cm^2 의 스테인레스 스틸(stainless-steel 316 exmet; SUS)위에 양면으로 도포하여 만들었다. 제조된 전극은 진공건조기에서 120°C , 24시간 동안 건조한 후 사용하였다. 전해액은 1.0 M LiClO_4 /프로필렌 카르보네이트(Propylene carbonate; PC)를 사용하였다. 전기 화학 측정을 위한 기준전극 및 참조전극은 리튬금속 박 (0.38 mm, Aldrich Co. 및 Foote Mineral Co.)을 SUS 위에 양면으로 압착하여 사용하였다. CV 및 교류 임피던스 실험은 LiMn_2O_4 작업전극, 리튬 금속 기준전극 및 참조전극을 사용한 삼전극법으로 실험하였으며 정전류 실험은 이전극 시스템을 사용하였다.

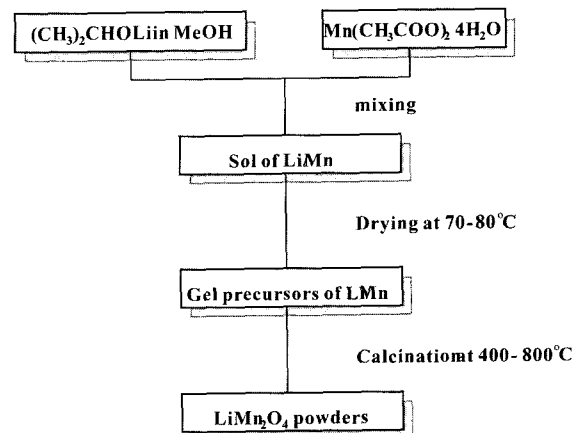


Fig. 1. Synthetic procedure of LiMn_2O_4 powders by sol-gel method.

2.3. 실험 기기

줄-겔 반응으로 준비된 전구물질의 온도에 따른 중량감소와 결정화 온도를 열중량분석기(Labsys TG 1600, SETARAM)를 사용하여 분당 10°C 승온 속도로 900°C까지 공기 분위기에서 측정하였다. 전구물질을 열처리하여 얻어진 LiMn₂O₄ 분말 및 전극의 구조와 결정성을 조사하기 위해 X-선 회절분석기(Rigaku D/Max 2400, CuKα₁ (1.5405 Å))를 사용하였다. 분말 및 전극에서의 LiMn₂O₄ 입자의 평균 크기 및 단면 상태를 주사전자현미경(Hitachi 4200 SEM)으로 조사하였다. LiMn₂O₄ 전극의 산화/환원 특성을 조사하기 위하여 아르곤 분위기의 glove box내에 1 M LiClO₄/PC 전해질을 사용하여 측정용 LiMn₂O₄/Li 전지(cell)을 구성하였으며 Potentiostat/Galvanostat(EG&G PAR Model 273)를 이용하여 순환전압전류법으로 측정하였다. 정전류 충/방전 특성 및 개로 전압(Open circuit voltage; OCV) 실험은 Potentiostat/galvanostat(EG&G PAR Model 363)와 A/D 변환기를 컴퓨터에 연결하여 행하였다. 교류 임피던스 측정은 Potentiostat/galvanostat(EG&G PAR Model 273A) 및 EG&G 5208 Lock-in amplifier를 컴퓨터에 연결하여, 일정전압을 혹은 정전류 충·방전시키면서 임피던스를 측정하였다. 측정주파수 범위는 10⁵ Hz에서 5 mHz였고, 전압 진폭은 5 mV_{rms}로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. LiMn₂O₄ 전구물질의 열분석

LiMn₂O₄의 합성을 위해 사용된 각 출발 물질들의 TG(Fig. 2)를 측정한 결과 Mn 아세테이트의 경우 60~150°C와 350~450°C 사이에서 H₂O, 아세테이트의 분해에 의하여 28.3% 및 33.6%의 무게 감소가 있었으며 500°C 이후에는 무게감량이 일어나지 않았다. Li 이소프로폭사이드의 경우 총 무게 감량은 75.09%였으며 이소프로폭사이드의 분해에 따라 무게 감량이 있었고 450°C 이후에는 무게 감량이 없었다. 출발 물질들의 경우 450°C 이전에 H₂O 및 유기물의 분해가 모두 일어남을 확인할 수 있었다. LiMn₂O₄를 합성한 전구물질은 800°C까지의 전체 무게 감량이 33.5%였으며 400°C 부근에서 대부분의 질량감소가 있었다. 350~450°C 사이에서 열 중량 감소는 Mn 아세테이트와 Li 이소프로폭사이드가 일치됨을 보인다. 열 중량분석(Thermal gravimetry; TG) 결과 650°C 이후에는 열 중량 감

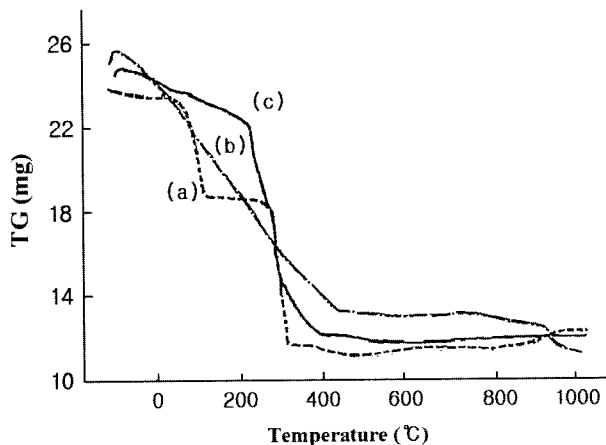


Fig. 2. TGA thermogram for the decomposition for the organic metal complex in air; (a) Manganese acetate tetrahydrate, (b) Li isopropoxide, (c) LiMn₂O₄ precursor.

소가 나타나지 않으므로 LiMn₂O₄ 화합물로 반응이 일어나 결정화가 된다는 사실을 알 수 있다. 이 결과로부터 저온 열처리 시료는 400°C에서 12시간 열처리하고, 고온 열처리 시료는 800°C에서 12시간 열처리하기로 결정하였다.

합성된 분말의 조성확인은 유도결합플라즈마 방출분광기(Inductively coupled plasma atomic emission spectrometer: ICP, ICP-IRIS)를 사용하여 확인한 결과 Li/Mn의 비가 1:2의 비를 나타내었다.

3.2. LiMn₂O₄ 분말의 XRD 특성

공기 분위기에서 400°C와 800°C의 온도로 각각 열처리한 LiMn₂O₄ 분말의 XRD 패턴을 Fig. 3에 나타내었으며 비교를 위하여 Cyprus Foote Mineral사 (CFM)의 XRD 패턴도 함께 나타내었다. 각각 다른 온도(400°C, 800°C)에서 열처리한 LiMn₂O₄의 경우 CFM(Cyprus Foote Mineral)과 비슷한 XRD 패턴을 나타내었으며, JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)의 문헌값과 비슷한 XRD 패턴을 나타내었다. 800°C의 XRD 패턴에서의 피크 크기가 400°C의 것 보다 더 강한 것으로 미루어 결정화가 잘 일어난 것으로 판단되며, 제조된 400°C 및 800°C LiMn₂O₄의 (111), (311) 및 (400)의 d값이 JCPDS 문헌값과 거의 일치함을 확인할 수 있었다.

제조한 두 가지 LiMn₂O₄의 경우 (111) 면의 세기가 매우 크게 나타나 LiMn₂O₄는 스피넬 구조를 가진다는 것을 알 수 있었다. 본 연구에서 줄-겔법에 의하여 제조된 LiMn₂O₄ 분말은 고상 반응에 의하여 합성된 물질보다 낮은 열처리 온도(800°C 이하)에서도 합성이 가능함을 알 수 있다. 이러한 열처리 과정은 고체상태가 아닌 액상 반응, 일반적인 줄-겔 반응에서 관찰되는 현상이다.

3.3. LiMn₂O₄ 분말의 SEM 관찰

일반적으로 전극 물질의 입자크기 및 표면 형상 등은 전극의

Table 1. XRD data of LiMn₂O₄ heat treated at 400°C, 800°C and JCPDS.

	d value (Å)		
	(111)	(311)	(400)
400°C	4.7538	2.4867	2.0629
800°C	4.7716	2.4893	2.0634
JCPDS	4.764	2.487	2.0621

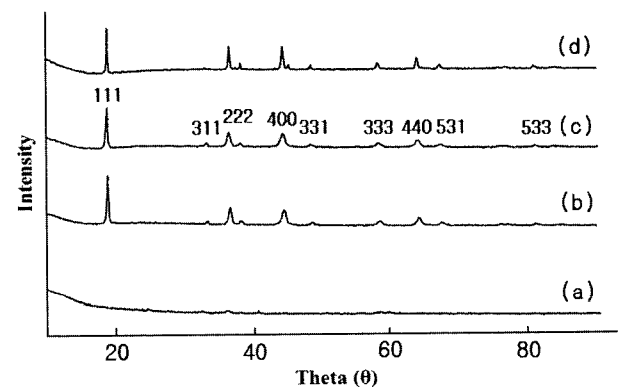


Fig. 3. XRD patterns for LiMn₂O₄ powders obtained by heating at (a) precursor (b) CFM (Cyprus Foot Material Co.) (c) 400°C (d) 800°C.

전기화학적 특성에 영향을 미친다. 균일하고 미세한 입자의 고상 반응에 의한 합성에는 한계가 있으나 졸-겔법을 사용하는 경우 균일한 조성을 지닌 작은 입자의 제조가 가능해진다. 본 연구에서 합성한 시료 분말의 표면 SEM 형상을 Fig. 4에 나타내었으며 400°C에서 얻어진 시료는 1 μm 이하 크기의 균일한 입자들로 구성되어 있는 것을 볼 수 있었다. 그러나 800°C에서 열처리한 시료의 입자 크기 분석 결과 약 3 μm 정도의 입자크기를 나타내었다. 이것은 고온에서의 소결 현상에 의하여 입자의 결정화 정도가 증가한 현상으로 판단된다. SEM 관찰 결과 저온에서 열처리한 시료가 고온에서 열처리한 시료에 비해 미세한 입자 분포를 나타내었다.

3.4. LiMn₂O₄ 전극의 CV 특성 조사

리튬 이온 2차전지의 양극 물질로 사용되는 LiMn₂O₄의 전기화학적 특성을 조사하기 위해 1.0 M LiClO₄/PC 전해액에서 산화/환원 특성을 CV로 조사하였다. 주사속도를 0.01 mV/sec, 전위 영역을 2.5~4.5 V로 했을 때의 400°C 및 800°C로 열처리한 LiMn₂O₄ 전극의 순환전압-전류 곡선을 Fig. 5에 나타내었다. 리튬이온 2차전지의 충전에 해당하는 LiMn₂O₄의 산화, 즉 리튬의 탈 삽입은 2.9 V에서부터 시작되어 3.0 V에서 큰 산화피크를 나타냈으며, 방전에 해당하는 리튬 삽입은 2.8 V에서 시작하여 2.6 V에서 큰 환원피크를 각각 나타내었다. 리튬 이온의 삽입에 해당하는 환원피크의 전류가 Li⁺이온의 탈 삽입에 해당하는 산화피크의 전류보다 작다. 이것은 LiMn₂O₄/Li 전지에서 리튬 이온이 산화물 내로의 질량 이동(mass transfer) 속도가 느리다는 것을

의미한다. 이러한 비 가역 리튬 탈 삽입 거동은 초기 충·방전 효율 감소의 원인이 된다. 이것은 2.8 V 이상의 전위 영역에서 탈 삽입된 리튬이온이 환원반응 시 삽입되지 못하기 때문인 것으로 보인다. Fig. 5에 있는 a, b, c 피크를 보면,^{21,28)} 아래와 같은 반응에 해당된다.

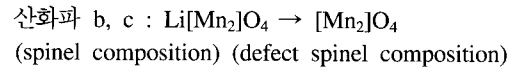
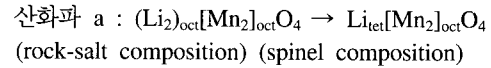


Fig. 6에 400°C 및 800°C에서 열처리한 LiMn₂O₄ 전극을 사용하여 주사속도 1 mV/sec, 2.5~4.5 V의 전위영역에서, 20회 순환했을 때의 순환전압-전류 곡선을 나타내었다. 열처리 온도에 관계없이 주사속도가 빠르면 산화피크가 작게 나타났고 환원피크가 3.4 V에서 크게 나타난 것은 리튬 이온이 전극 내로 삽입될 때 전극 내로의 질량이동 반응이 매우 느리다는 것을 의미한다. 즉 고율 방전을 위해서는 전극의 두께가 얇아야 효율적이라는 것을 알 수 있다. 400°C에서 열처리한 LiMn₂O₄ 전극의 경우, 10 회까지는 산화·환원 전류가 줄어들고 이후에는 거의 일정한 특성을 나타내었으나, 800°C에서 열처리한 LiMn₂O₄ 전극에서는 크게 변하지 않고 일정한 특성을 나타내었다. 이 실험 결과 800°C의 LiMn₂O₄ 전극물질이 400°C에 비해 전극 특성이 우수함을 알 수 있었으며, 전극의 안정성을 위한 적절한 온도의 열처리가 필요함을 알 수 있었다.

LiMn₂O₄ 전극의 개로 전압에서의 충·방전 특성을 조사하였다. 0.24 mA/cm² (10 mA/g)의 전류 밀도로 1.0 M LiClO₄/PC

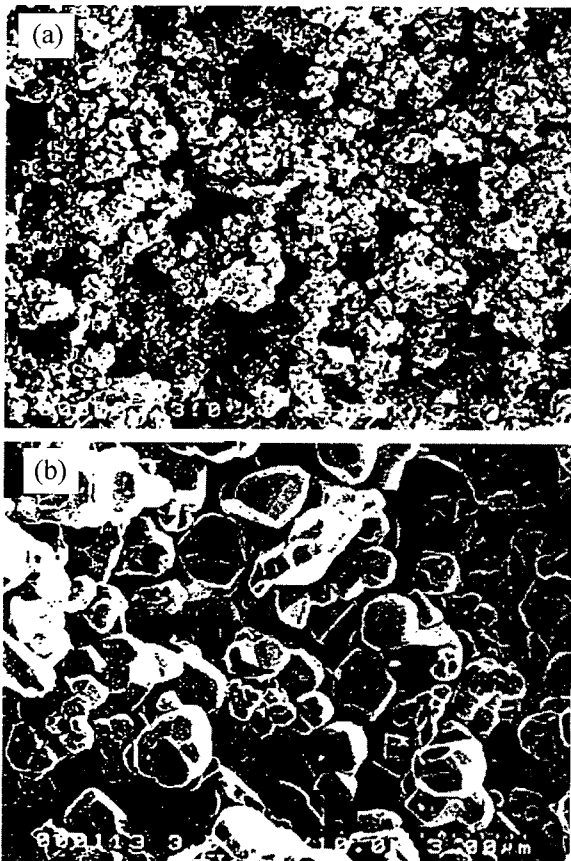


Fig. 4. SEM photographs of LiMn₂O₄ powders heat treated at (a) 400°C (b) 800°C.

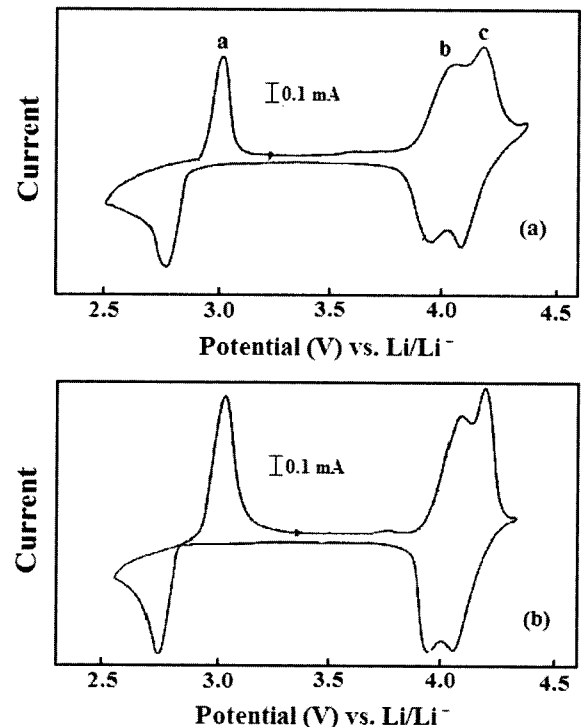


Fig. 5. Cyclic voltammogram of LiMn₂O₄ electrode in 1.0 M LiClO₄/PC at 0.01 mV/sec scan rate ; (a) 400°C (b) 800°C. The potential range was 2.5~4.5 V.

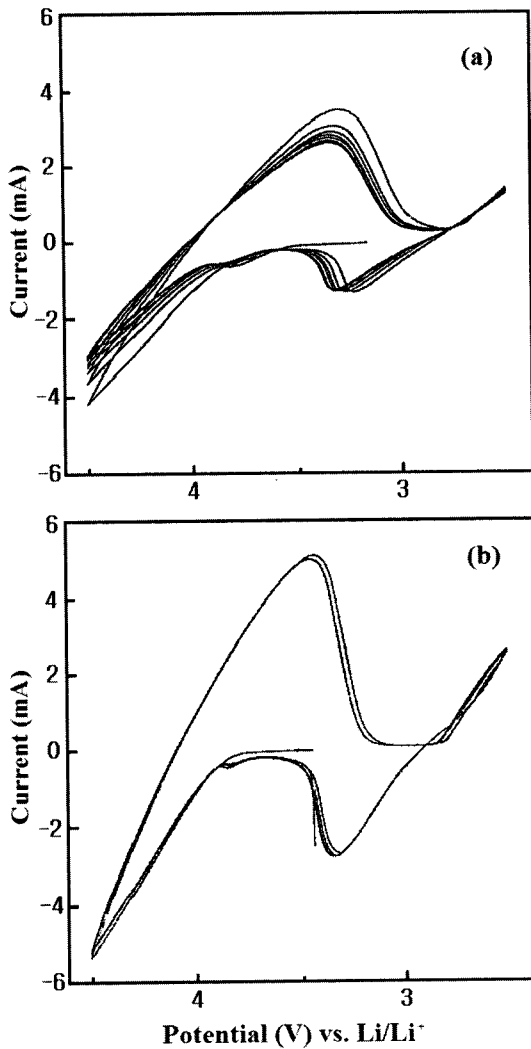


Fig. 6. Cyclic voltammogram of LiMn_2O_4 electrode in 1.0 M LiClO_4/PC at 1 mV/sec scan rate; (a) 400°C (b) 800°C. The potential range was 2.5~4.5 V.

전해질에서 전지를 30분간 충전, 10분간 휴지 상태로 유지시켜 전위가 평형 상태에 도달했을 때의 전위를 측정할 결과 전위 평탄 지점이 4.0 V에서 나타났다. 이 실험 결과는 0.01 mV/sec의 주사속도로 얻은 순환전압-전류 곡선 결과와 일치하며 개로전압곡선에서 2 단계로 나타나는데 이것은 순환전압-전류 곡선의 4.0 V에서 2개의 봉우리가 나타나는 것과 일치하는 특성을 볼 수 있었다.

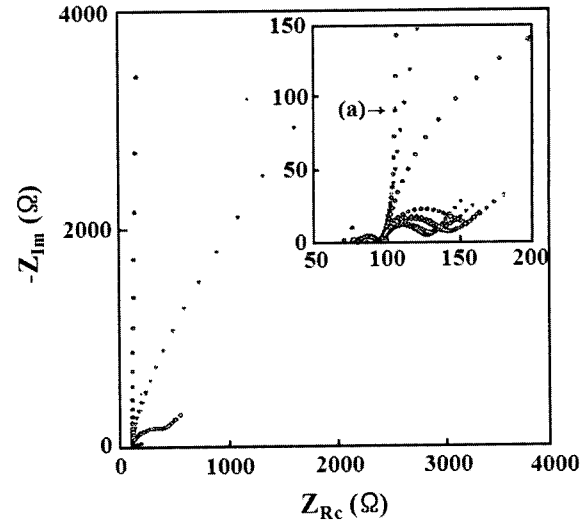


Fig. 7. Total Nyquist plot obtained from LiMn_2O_4 electrode in 1 M LiClO_4/PC electrolytic solution at various oxidation potential. (a) 3.85 V (b) 4.00 V (c) 4.10 V (d) 4.25 V (e) 4.40 V (f) 4.20 V. The frequency range is 100 kHz~1 mHz.

3.5. LiMn_2O_4 전극의 산화·환원 전위에 따른 임피던스 특성

Fig. 5의 순환전압-전류 곡선에서의 산화/환원 반응과 임피던스 특성과의 비교를 위하여 산화·환원 전위를 변화시키면서 교류 임피던스를 측정하였다. 1.0 M LiClO_4/PC 전해질용액 속에서 LiMn_2O_4 전극의 리튬이온이 탈 삽입되기 전, 즉 최초의 개로전압에 대한 Nyquist 곡선에서는 고 주파수 범위에서 나타나는 아크(arc) 곡선과 저주파수 영역에서 나타나는 기울어진 직선(inclined line)의 임피던스 개형으로 구분되어 나타났다. Fig. 7은 LiMn_2O_4 전극에 3.9 V에서 4.2 V까지의 산화 (Li 탈 삽입 반응) 전위를 가해주면서 1.0 M LiClO_4/PC 전해액 속에서 교류 임피던스를 측정하여 얻은 Nyquist 곡선을 나타내었다. 3.9 V 및 4.1 V의 개로전압에서는 고 주파수 영역의 1개의 아크 곡선과 커패시티 항과 관련된 저주파수 영역의 기울어진 직선이 나타났다. 이것은 산화물 입자의 접촉 저항(contact resistor)과 전해질/산화전극 계면에서의 전하 이동 저항(charge transfer resistance)에 의한 것으로 판단되며 순환전압-전류 곡선에서의 결과처럼 3.9 V 이하에서는 산화 반응이 일어나지 않음을 의미한다. 그러나 3.9 V 이상에서는 LiMn_2O_4 전극의 산화 반응에 의해 산화물 전극/전해질 계면에서의 반응에 의한 2개의 아크가 나타났으나 20 mHz~100 kHz의 주파수 범위에서는 Warburg 임피던스는 나타나지 않았다. 저주파 영역의 두 번째 아크는 산화물 전극 표면에 리튬이온의 흡착(adsorption) 및 축적(accumulation)과 관련된 것으로 산화물 내부에서 이동한 고농

Table 2. Values of the parameters of equivalent circuit used to construct the simulated curves presented in Fig. 7.

$$R_s(Q_1[R_1(Q_2[R_2Q_3])])$$

Oxidation Potential, V	R_s, Ω	R_{ct}, Ω	Q1		$R_{ad},$	Q2		Q3	
			$Y_0, \text{mho} \times 10^{-6}$	n_1		$Y_0, \text{mho} \times 10^{-3}$	n_2	Y_0, mho	n_3
3.85	78.93	16.61	10.98	0.6750	365.7	18.21	0.8532	0.1284	0.7393
4.00	80.29	15.54	95.33	0.7078	65.16	17.31	0.7927	0.2234	0.7368
4.10	81.21	14.70	84.49	0.7574	43.51	15.30	0.8064	0.6709	0.6008
4.25	80.09	14.45	66.40	0.7386	42.49	14.15	0.8417	0.2248	0.4496
4.40	80.61	16.32	14.87	0.662	31.03	14.70	0.8780	0.4230	0.5614

도의 리튬 이온이 산화물 표면에서의 막에 의한 것이다.

또한 산화전위를 변화시키는 실험 후, 환원전위를 4.1 V에서 3.5 V로 변화시키면서 교류 임피던스를 측정된 결과 고 주파수 영역에서 산화물 입자의 접촉 저항과 전해질/산화물 전극의 전하 이동 반응과 관련된 2개의 아크가 관찰되었다. 반면에 저주파수 영역에서는 LiMn_2O_4 전극 내로 리튬 이온의 삽입에 관계된 Warburg 임피던스의 기울어진 직선이 관찰되었다. 2번째 아크는 환원 반응에 따라 리튬 이온의 전극 표면에서의 흡착에 의한 흡착 저항층 R_{ad} 가 점차적으로 증가하였다. 3.9 V 이하에서는 임피던스 형태는 순환전압-전류 곡선에서 환원파를 지나 환원 반응이 거의 일어나지 않고, 정전류 충·방전시 내부 저항으로 인해 전압이 급격히 감소하는 현상과 일치하였으며 개로전압에서 측정된 임피던스 결과와 비슷한 거동을 나타내었다. 이러한 현상은 LiCoO_2 및 $\text{LiCo}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 전극을 사용한 연구 결과에도 보고되어 있다.²⁹⁾

3.6. LiMn_2O_4 전극의 충·방전 전위에 따른 임피던스 특성

LiMn_2O_4 전극의 정전류 충·방전에 따른 임피던스 특성을 조사하기 위해 1 mA/cm²의 전류 밀도로 10 kHz에서 5 mHz 사이를 1.0 M LiClO_4/PC 용액 속에서 20, 40, 60, 80, 90 mAh/g로 충전시키고 임피던스 실험을 하였다. 400°C, 800°C에서 열처리한 LiMn_2O_4 전극의 전형적인 Nyquist 곡선을 Fig. 8에 나타내었다. 임피던스 실험 결과 1.0 M LiClO_4/PC 유기 전해액과

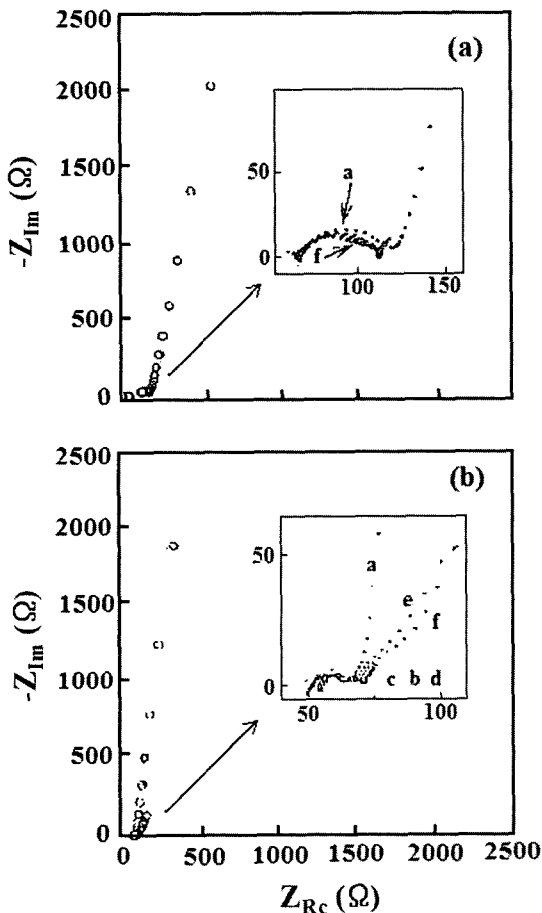


Fig. 8. Total Nyquist plot obtained from LiMn_2O_4 treated at (a) 400°C (b) 800°C electrode at various charged conditions. a: fresh b: 20 mAh/g c: 40 mAh/g d: 60 mAh/g e: 80 mAh/g f: 90 mAh/g.

LiMn_2O_4 전극 계면에서 리튬 이온의 전기화학적 반응은 첫째, 리튬 금속 산화물간의 접촉저항과 LiMn_2O_4 전극/유기 전해질 계면에서 리튬 이온의 전자 전달 현상 둘째, LiMn_2O_4 전극면에 리튬 이온이 흡착되는 현상 및 환원의 경우 LiMn_2O_4 전극 내부로의 리튬 이온의 흡수 및 확산 현상으로 구분할 수 있었다. 식 (1)과 (2)를 이용하여 LiMn_2O_4 전극의 화학적 확산계수 (chemical diffusivity)를 계산하였다.

$$Z_w = A\omega^{-1/2}(1-j) \tag{1}$$

$$A_w = (V_M/FA(2D)^{1/2})(dVoc/dV) \tag{2}$$

여기서 V_M 은 몰 부피(molar volume), $(dVoc/dV)$ 는 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 의 x 성분에 대한 개로전압곡선의 기울기이며, F는 Faraday 상수, A는 활성 표면적을 의미한다. 계산된 화학적 확산계수는 $6.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 로 줄겔로 합성한 LiCoO_2 의 문헌값 보다는 조금 작은 값을 나타내었다.²⁹⁾ NLLS fitting 결과 $\phi^2 = 1.39 \text{ E}^{-4}$ 을 나타내었다. 그리고 리튬이 전극 내에서 용액 속으로 탈 삽입됨에 따라 R_{ad} (전극 계면/전해액 사이의 저항)는 감소하였고, 전극 내로 리튬이 충전 삽입됨에 따라 R_{ad} 는 증가하는 특성을 나타내었다.

3.7. LiMn_2O_4 전극의 충·방전 특성

LiMn_2O_4 전극을 1.0 M LiClO_4/PC 전해액 내에서 20 mA/g, 4.4 V에서 2.5 V의 범위로 충·방전시킨 곡선을 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 의 x, 즉 리튬 농도에 대한 전압의 함수로 나타내었다 (Fig. 9). Fig. 9에서와 보는 바와 같이 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ 전지 충전 시 전위 평탄대(potential plateau)는 4.0 V 근방에서 나타났고 CV, OCV와 마찬가지로의 결과를 보였으며 방전시에는 다소 낮은 3.8 V에서 나타났다. 여기서 리튬의 농도 x는 알려진 이론적 용량과

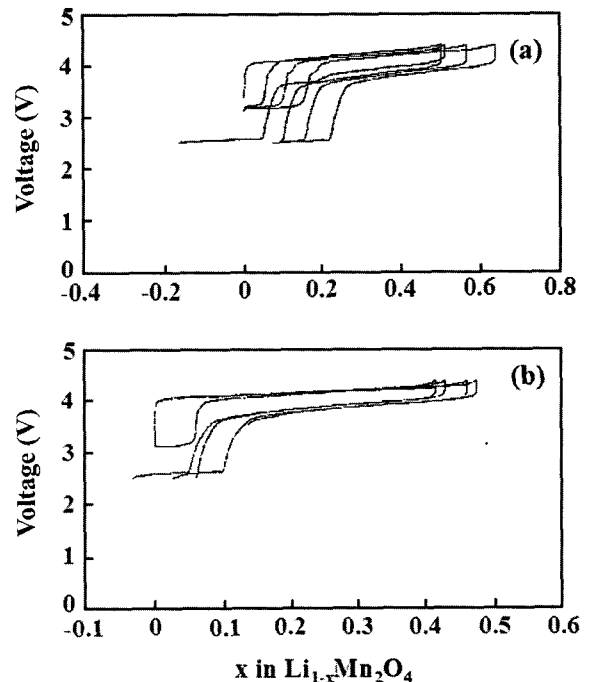


Fig. 9. Curves of voltage as a function of x in $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ for the charge/discharge for heat treated LiMn_2O_4 : (a) 400°C (b) 800°C.

전체 전하이동(total charge transfer)으로부터 계산하여 사용하였다. 400°C LiMn₂O₄/Li 전지의 경우 첫 번째 충·방전 용량은 75.77/100.12 mAh/g을 나타내었다. 두 번째 충·방전 용량은 94.5/82.5 mAh/g을 나타내으며 이후 서서히 감소하여 나타났다. 800°C에서 열처리된 LiMn₂O₄/Li 전지의 경우 첫 번째 충·방전 용량은 70.35/66.4 mAh/g을 나타내어 다소 낮지만 두 번째 충·방전 용량부터 효율이 거의 일정하게 나타났다.

3.8. LiMn₂O₄의 열처리 시간 및 공기주입속도에 따른 특성

LiMn₂O₄ 합성에 있어서 합성조건을 최적화하기 위한 변수로는 열처리 온도, 열처리 시간, 공기주입속도, 냉각속도 등이 있다. 위 실험들의 결과로부터 LiMn₂O₄는 800°C에서 열처리하였으며 열처리 후 천천히 냉각하였다. LiMn₂O₄ 전구물질을 800°C에서 1, 2, 4, 6, 8 및 10시간 동안 각각 열처리한 후 XRD 측정을 행한 경우 XRD 패턴은 별 차이가 나지 않았으며, LiMn₂O₄를 800°C에서 4시간 처리 시 공기의 주입 속도를 각각 600, 1200, 1800 및 2400 ml/min로 변화 시킨 경우 XRD 패턴의 변화는 크게 나지 않았으나 전극을 제조하여 CV를 측정한 결과 공기주입속도가 증가할수록 전류의 폭이 반으로 줄어들었다. 이 결과로부터 LiMn₂O₄의 열처리 시 공기주입속도는 600 ml/min로 결정하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 줄-겔법으로 알코올을 용매로 사용하여 비활성 기체 분위기에서 LiMn₂O₄를 합성하였으며 400°C, 800°C에서 각각 열처리하여 스피넬 구조가 잘 발달된 LiMn₂O₄를 합성할 수 있었다. 1.0 mV/sec의 주사속도로 20분 순환시켰을 때의 순환전압-전류 곡선을 보면 400°C에서 합성된 시료의 경우 800°C에서 열처리한 시료와는 달리 10회까지의 산화·환원 전류가 줄어드는 특성을 보였으나 800°C에서 합성된 시료는 크게 변하지 않는 일정한 특성을 나타내었다. LiMn₂O₄ 전극을 1.0 M LiClO₄/PC 전해액 속에서 20 mA/g, 4.4 V에서 2.5 V 사이의 충·방전 실험을 행한 결과, 400°C에서 합성된 LiMn₂O₄/Li 전지의 경우 첫 번째 충·방전 용량은 75.77/100.12 mAh/g을 나타내었으며 두 번째 충·방전 용량부터 효율이 감소하여 나타났다. 800°C에서 열처리한 LiMn₂O₄/Li 전지의 경우 첫 번째 충·방전 용량은 70.35/53.83 mAh/g을 나타내었고, 효율은 76.52%로 다소 낮지만 두 번째 충·방전 용량부터 효율이 증가하였으므로 800°C로 열처리한 시료가 400°C로 열처리한 시료보다 충·방전 특성이 더 우수함을 알 수 있었다. LiMn₂O₄을 이용하여 정전류 충·방전에 따른 임피던스 실험 결과 리튬이 전극 내에서 용액 속으로 탈·삽입됨에 따라 R_{ad}는 감소하였고, 전극 내로 리튬이 충전 삽입됨에 따라 R_{ad}는 증가하는 특성을 나타내었다. LiMn₂O₄ 전구물질은 4시간 열처리 시에도 특성이 우수함을 확인하였으며, 공기 주입 속도는 600 ml/min으로 하는 것이 적당하였다.

감사의 글

이 논문은 과학 재단에서 지원하는 "Center for Integrated

Molecular System"의 연구비 지원에 의한 것임

참고문헌

1. T. Nagaura, in; *Proc. 5th Intern. Seminar on Lithium Battery Technology and Applications*, Deerfield Beach, FL; March 5-7 (1990).
2. T. Nagaura, *JEC Battery Newsletter*, **2**, 17 (1991).
3. Y. Kaminaga, T. Tatsuma, T. Sotomura, and N. Oyama, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 147 (1995).
4. Y. Sakurai, and J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 791 (1988)
5. A. Trancgant, J. M. Blengino, J. Farcy and R. Messina, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1243 (1992).
6. T.Nohma, I. Nakane, Y. Fujita, Y. Yamamoto, and K. Teraji, *Sanyo Technical Review*, **20**, 69 (1993).
7. J. M. Tarascon, and D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2864 (1991).
8. N. Furukawa, T. Nohma, K. Teraji, I. Nakane, and T. Saito, *Denki Kagaku*, **57**, 533 (1989).
9. N. Miyamoto, H. Naito and K. Takeshima, *J. Power. Source*, **59**, 992 (1991).
10. A. R. Armstrong and P. Bruce, *Nature*, **381**, 499 (1996).
11. D. Guyomard and J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 937 (1992).
12. J. M. Tarascon and D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2864 (1991).
13. S. Bach and J. P. Pereira-Ramos, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3429 (1996).
14. P. Barboux, J. M. Tarascon and F. K. Shokoohi, *J. Solid State Chem.*, **94**, 185 (1991).
15. H. Huang and P. G. Bruce, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L106 (1994).
16. Z. Jiang and K. M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1591 (1996).
17. Y. Xia and M. Yoshio, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 825 (1996).
18. W. Liu, G. C. Farrington, F. Chaput, and B. Dunn, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 879 (1996).
19. Su-Il P., Young-Min C., and In-Djo J., *J. Power. Source*, **68**, 593 (1997).
20. Dong H. J., Young J. S., and Seung M. O., *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2204 (1996).
21. M. H. Rossouw, A. de Kock, and M. M. Thackeray, *Mat. Res. Bull.*, **25**, 173 (1990).
22. Y. J. Park, J. G. Kim, H. T. Chung and H. G. Kim, *Soilid State Ionics*, **130**, 203 (2000).
23. S. H. Park, K. S. Park, S. S. Moon, Y. K. Sun and K. S. Nahm, *J. Power. Source*, **92**, 244 (2001).
24. B. J. Hwang, R. Santhanam, D. G. Liu and Y. W. Tsai, *J. Power. Source*, **102**, 326 (2001).
25. Y. M. Hon, K. Z. Fung and M. H. Hon, *J. Euro. Ceramic Soc.*, **21**, 515 (2001)
26. Y. S. Lee, Y. K. Sun and K. S. Nahm, *Soilid State Ionics*, **109**, 285 (1998).
27. S. W. Kim and S. I. Pyun, *Electrochimica Acta*, **47**, 2843 (2002)
28. J. C. Hunter and F. B. Tudron, *Proc. 166th Electrochem. Soc. Meeting*, New Orleans, **84-2**, 110 (1984).
29. E. D. Jeong, M.-S. Won and Y. B. Shim, *J. Power. Source*, **70**, 70 (1998).