

## 리튬-공기전지용 탄소/망간산화물 복합구조 공기극의 전기화학적 특성

이선영<sup>†,††</sup> · 차은희<sup>†††</sup> · 모선일<sup>††††</sup> · 주재백<sup>††</sup> · 조원일<sup>†,\*</sup>

<sup>†</sup>한국과학기술연구원 에너지융합연구단, <sup>††</sup>홍익대학교 화학공학과,  
<sup>†††</sup>호서대학교 화학과, <sup>††††</sup>아주대학교 에너지시스템학부

(2012년 8월 20일 접수 : 2012년 8월 30일 채택)

## Electrochemical Properties of Carbon/Manganese Oxide Composite Air Cathode for Lithium-Air Batteries

Sun Young Lee<sup>†,††</sup>, Eun Hee Cha<sup>†††</sup>, Sun Il Mho<sup>††††</sup>, Jeh Beck Ju<sup>††</sup>, and Won Il Cho<sup>†,\*</sup>

<sup>†</sup>Center for Energy Convergence Research, Korea Institute of Science and Technology,  
Hwarangno 14-gil 5, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

<sup>††</sup>Department of Chemical Engineering, Hongik University, Seoul 121-791, Korea

<sup>†††</sup>Department of Chemistry, Hoseo University, Cheonan 330-713, Korea

<sup>††††</sup>Division of Energy System Research, Ajou University, Suwon 443-749, Korea

(Received August 20, 2012 : Accepted August 30, 2012)

### 초 록

리튬-공기전지 공기극으로서 탄소 상에 직접 수열합성법으로 망간산화물을 생성한 탄소지지 망간산화물 촉매를 합성하였다. 각 수열합성 조건에 따라서 만들어진 복합체에 대한 XRD, FE-SEM 분석을 통하여, 복합체의 결정구조, 형태, 크기 등을 확인하였는데 특히, 수열합성 온도 및 시간이 각각 170°C, 12시간인 조건에서 만들어진 산화망간은 길이가 40-50 nm인 막대 모양을 갖는 것으로 나타났다. 합성된 복합체를 사용하여 만든 공기극과 리튬금속을 음극으로 하는 코인셀 형태의 리튬-공기전지를 만들어 전기화학적 특성을 조사한 결과 초기 방전 용량이 3,852 mAh/g으로 높았고 충·방전 횟수가 4회 정도 발현되었다.

**Abstract :** Carbon-supported manganese oxide composite were fabricated as an air cathode material for Li-air batteries by hydrothermal method. The composite materials of carbon and manganese oxide were investigated by the implementation of X-ray diffraction, FE-SEM and BET surface area measurer. The manganese oxide synthesized at 170°C for 12 h has a rod like shape morphology with 40-50 nm long in size. A Lithium-air battery with coin type, of which electrodes are composed of cathode composite materials synthesized 170°C-12 h and lithium metal anode, reveals its first discharge capacity of 3,852 mAh/g and four discharge-charge cycles.

**Keywords :** L-air batteries, Coin type, Air electrode, Carbon and manganese oxide

\*E-mail: wonic@kist.re.kr

## 1. 서 론

표준 환원전위가 낮고 에너지 밀도가 높은 리튬금속을 음극으로 사용하고 공기의 산소를 양극활물질로 사용하는 리튬-공기 이차전지는 다른 이차전지나 금속-공기 이차전지에 비해서 이론적 에너지 밀도가 약 3,500 Wh/kg으로 매우 높다. ( $2\text{Li} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$ ) 반응에 의해서 생성되는 리튬과산화물( $\text{Li}_2\text{O}_2$ )에 많은 리튬이온을 포함하기 때문에 많은 전하를 저장 할 수 있다.<sup>1)</sup> 또한 리튬 금속은 표준 환원전위가  $-3.04 \text{ V (vs. SHE)}$ 로 매우 낮으며, 중량당 방전 용량도 3,861 mAh/g로 크기 때문에 리튬-공기전지의 음극 소재로 적합하나 충전시 리튬금속 표면에 수지상 석출물(dendrite)가 형성되어 단락의 원인을 제공하거나, 전해질과의 반응성이 높아 부동태 피막을 형성하여 전지의 성능을 저하시킨다.

리튬-공기 이차전지는 1996년 Abraham과 Jiang에 의해서 처음으로 연구되었는데, 고분자 젤을 전해질로 사용하여 전지의 개로 전압이 2.91 V이고 전지의 양극용량이 11,140 Wh/kg을 나타냈다.<sup>2)</sup> 이후 다공성 공기극의 제조 방법과 산소환원반응(ORR, oxygen reduction reaction) 및 산소발생반응(OER, oxygen evolution reaction)을 위한 촉매의 연구개발이 진행됨에 따라서 전지의 방전용량과 수명이 증가하고 있다.

리튬-공기 이차전지의 작동원리는 방전시 리튬금속의 산화로 리튬이온이 형성되고 생성된 리튬이온은 전해질을 통해 공기극으로 이동하며, 공기극에서 외부의 산소가 전해질에 용해되어 환원이 된다. 환원된 산소는 산화된 리튬이온과 결합하여 부도체인 리튬과산화물( $\text{Li}_2\text{O}_2$ )을 생성한다. 충전 시에는 방전 때 형성된 리튬과산화물( $\text{Li}_2\text{O}_2$ )이 분해가 되어 리튬이온을 방출하고, 산소는 탄소 내부의 기공으로부터 대기 중으로 다시 방출 된다. 이러한 반응이 리튬-공기 이차전지의 이상적인 충방전 반응이다.

그러나 실제의 반응에서는 방전 때 생성된 리튬과산화물( $\text{Li}_2\text{O}_2$ )이 유기용매 전해질에 잘 용해되지 않기 때문에 다공성 탄소 전극의 표면에 과산화물( $\text{Li}_2\text{O}_2$ )들이 축적되어 기공을 막음으로써 산소, 전해질, 리튬이온 간의 접촉을 방해하여 리튬-공기 이차전지의 성능을 저하시킨다. 또한 충전시 리튬과산화물( $\text{Li}_2\text{O}_2$ )을 리튬이온과 산소로 분해하기 위해서는 높은 과전압이 필요한데 이 높은 과전압 때문에 리튬-공기이차전지의 성능이 악화 된다.<sup>3,6)</sup>

공기극 내의 반응은 탄소와 촉매에 의하여 많은 영향을 받는다. 탄소의 경우 탄소소재의 형상, 기공도, 기공의 크기, 표면적 등에 의한 영향을 받으며<sup>7)</sup> 특히 넓은 비표면적과 평균 기공의 크기가 방전 용량의 크

기에 직접적인 영향을 미친다.<sup>8)</sup> Ketjen Black(KB)은 리튬과산화물( $\text{Li}_2\text{O}_2$ )을 저장할 수 있는 넓은 비표면적( $\sim 1,300 \text{ m}^2/\text{g}$ )과 높은 전기전도도를 가지고 있기 때문에 리튬-공기전지에 널리 사용이 되고 있다.

리튬-공기 이차전지에서 사용되는 촉매는 산소의 전기화학적 반응을 촉진시키는 역할을 하며, 충방전 시 나타나는 과전압을 감소시켜서 전지의 사이클 특성을 향상 시킨다. 촉매는 방전시에는 산소환원반응에 대한 활성이 크고, 충전시에는 산소발생반응에 대한 활성이 커서 이 두 반응을 촉진시키는 이른바 양성촉매 역할을 해야 한다. 공기극에 사용되는 촉매는 탄소지지  $\text{MnO}_x$ ,<sup>9)</sup>  $\alpha\text{-MnO}_2$  nanowire,<sup>4)</sup> 탄소지지 나노  $\gamma\text{-MnOOH}$ (manganite),<sup>10)</sup>  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , 탄소지지  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 와  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,<sup>11)</sup> 탄소지지 Pt와 Au<sup>12)</sup> 등이다. 이처럼 3상(산소, 촉매, 전해질) 계면 반응에 의해 리튬-공기 이차전지의 전기화학적 특성인 방전 용량과 전지 수명 등이 결정된다.

본 연구에서는 이러한 공기의 반응을 위한 촉매로서 탄소가 지지체로 있는 망간산화물 복합체를 제조하였다.  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 은 금속-공기전지에서 공기극의 산소환원반응( $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ )의 촉매로 기존에 많이 연구되었으며 또한  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 분해( $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ )하기 위한 촉매로서도 널리 이용되었다.<sup>13-15)</sup> 이러한 반응은 유기용매에서 일어나는 공기의 환원( $2\text{Li}^+ + \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$ ) 및 산화반응( $\text{Li}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Li}^+ + \text{O}_2 + 2\text{e}^-$ )과 매우 유사한 특징이 있으므로 이들 반응을 위한 촉매로서 선택하였다. 또한 리튬과 산소가 만나 전기화학 반응이 일어나는 3상 계면을 극대화하기 위하여 탄소 상에 직접 촉매를 제조하였으며, 이들 촉매의 합성 조건에 따른 전기화학적 특성 변화를 관찰하였다.

## 2. 실 험

### 2.1. 촉매 합성

탄소지지 망간산화물 복합체 촉매는 수열합성(Hydrothermal Synthesis)법을 이용하여 합성하였으며, 출발물질로는  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99.5% Aldrich)와  $\text{KMnO}_4$ (99% Aldrich)를 사용하였다. 용매는 증류수를 사용하였고 촉매 지지를 위해 첨가한 탄소는 Ketjen Black(KB EC 6000)를 사용하였다. 150 mL 증류수를 80°C로 가열한 다음 마그네틱 바를 이용하여 교반하면서 1g의 탄소 분말을 첨가해주고 온도를 유지하면서 20분 동안 교반하였다. 80°C로 가열한 증류수에 0.4 g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 1.1 g  $\text{KMnO}_4$ 를 각각 용해시킨 후 탄소 분말 용액에 천천히 첨가하였고 1시간 동안 교반하였다. 이렇게 준비된 용액을 수열합성기에 넣어서 합성 온도 및 합성 시간에 따라서 수열합성을 하

였다. 합성이 끝난 분말은 여과하고 증류수로 세척을 하였으며, 세척이 끝난 후 합성된 분말을 80°C 오븐에서 12 시간 이상 건조하였다.

제조된 분말의 구조 분석을 위해 X-선 회절분석(X-Ray Diffraction; XRD, Rigaku D/max-II A)을 Cu K $\alpha$ 선을 이용하여 2 $\theta$ 가 10~80° 범위에서 측정하여 시료의 결정성과 결정 구조를 확인하였고, 탄소지지 망간산화물 촉매 입자의 형상과 크기, 분포형태를 분석하기 위해 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy; FESEM, Nova NanoSEM 200)을 사용하여 관찰하였다. 또한 촉매의 비표면적, 기공크기, 기공부피의 분석은 liquid nitrogen isotherm(ASAP 2010, Micrometrics)을 이용하여 측정하였다.

## 2.2. 공기전극의 제조 방법 및 전기화학 측정 방법

리튬-공기전지의 공기극은 탄소 분말소재(Ketjen Black EC 600JD)와 촉매로서 탄소지지 망간산화물(Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/carbon)을 사용하였다. 바인더로는 0.16 g의 polyvinylidene fluoride(PVDF)와 9.8 g 아세톤을 첨가하여 Homogenizer(Nihonseki Kaisha Ltd.)로 1시간동안 탄소, 촉매 및 바인더를 NMP와 아세톤에 분산시켰다. 이렇게 만들어진 탄소/탄소지지 촉매/바인더 슬러리를 스프레이 법을 이용하여 니켈-폼에 분사시킨 다음 진공오븐에서 12시간이상 건조하여 극판을 제조하였다.

음극으로 리튬금속 호일을 사용하였으며 분리막은 Celgard 2500을 사용하였으며, 전해액은 ethylene carbonate, dimethyl carbonate, ethylmethyl carbonate가 섞여있는 혼합용매에 LiPF<sub>6</sub>를 1.0 M이 되도록 용해시켜 사용하였다.

전지는 코인 셀(2032 type)을 사용하여 조립하였고 전기화학적 실험은 드라이룸에서 수행하였다. 이 때 코인 셀은 아크릴 상자 안에서 10 cc/min의 산소 상태 하에 위치하였으며, Maccor 4000 battery cyler를 이용하여 평가하였다. 이때 cut-off voltage는 1.5~4.3 V, 전류밀도는 단위면적당 0.1 mA/cm<sup>2</sup>의 조건으로 실행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 수열합성 온도 및 시간 변화에 따라서 합성된 복합촉매의 X-선 회절 패턴을 보여준다. 이로부터 본 조건에서 합성된 탄소지지 망간산화물은 주로 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>임을 알 수 있으며, 합성조건에 따라서  $\gamma$ -MnOOH(manganite) 혹은 다른 불순물상이 일부 혼재되어있는 상태임을 확인할 수 있다. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는

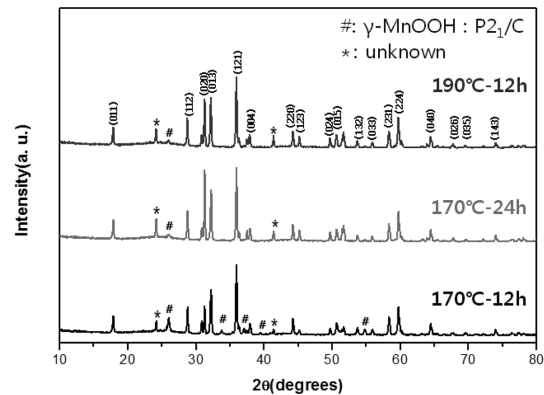


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the carbon/manganese oxide composite catalysts synthesized at varying temperature and time.

tetragonal 공간군 I4<sub>1</sub>/amd에 속하며 격자상수는 a = 5.76 Å, c = 9.47 Å(JCPDS No. 24-0734)이다. 그 구조는 스피넬 형상이며 산소원자가 이루는 면심입방 구조의 interstitial site 중 Mn<sup>3+</sup>가 정팔면체 자리에 Mn<sup>2+</sup>가 정사면체 자리에 위치하는데, 그 중 정팔면체 자리의 Mn<sup>3+</sup>는 Jahn-Teller 효과를 겪고 이로 인하여 MnO<sub>6</sub> 팔면체는 z-축 방향으로 늘어난 형태이다. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 가지고 있는 이러한 특징들로 인하여 여러 가지 무기 및 유기반응에서 촉매로 사용되어 왔다.  $\gamma$ -MnOOH는 공간군 P2<sub>1</sub>/c에 속하며 격자상수는 a = 5.304 Å, b = 5.277 Å, c = 5.304 Å,  $\beta$  = 114.38° 이며(JCPDS No. 88-0649),<sup>16)</sup> 그 구조는 edge를 공유하는 MnO<sub>6</sub>가 늘어선 형태의 집합체가 다른 집합체와 coner를 공유하며 1×1 tunnel 구조를 만들고 수 소원자가 그 터널 내부에 존재하는 형태이다.

Fig. 2는 탄소지지망간산화물 촉매의 형상 및 입자 크기를 알아보기 위해 FE-SEM 분석을 한 결과이다. Fig. 2(a)는 170°C에서 12시간 수열합성한 촉매인데, 입자의 형태가 막대 형상이고, 평균 입자 크기는 약 40-50 nm 정도 되는 것을 확인할 수 있다. Fig. 2(b)의 이미지는 촉매 입자가 막대상과 판상의 두 가지 형태로 혼재되어 있음을 보여주며, 이는 수열합성의 반응 시간이 길어지면서 반응 하는 동안 촉매의 입자가 성장하여 막대상에서 판상으로 바뀌고 있음을 의미한다. Fig. 2(c)는 수열합성반응 시 온도를 190°C로 올리고 반응 시간은 동일하게 12시간으로 하여 합성을 진행한 촉매의 형태를 나타내고 있는데, 반응온도의 상승에 따라서 막대상은 사라지고 전부 판상으로 바뀌었다. 합성된 촉매의 형상은 합성 온도와 시간이 증가함에 따라서 막대상에서 판상으로 변화하는데, 이는 수열합성 반응기 내의 압력변화와 매우 밀접한

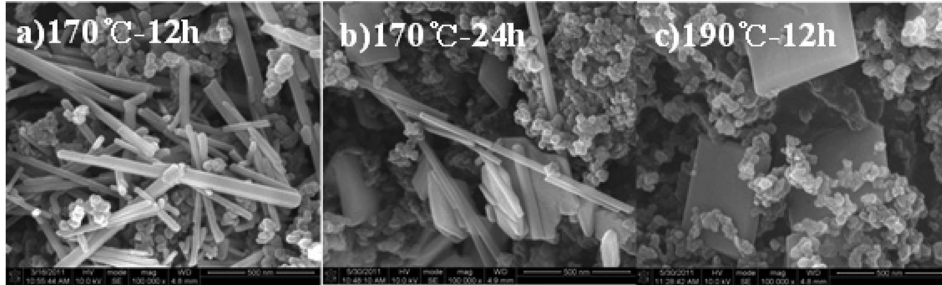


Fig. 2. FE-SEM images of the carbon/manganese oxide composite catalysts synthesized at a)170°C-12 h, b)170°C-24 h and c)190°C-12 h by hydrothermal method.

관계를 갖는 것으로 사료된다. 물론 합성 되는 물질의 우선 성장이나 반응 조건하에서 열역학적 인자가 결정 구조의 안정성과 연관이 있지만, 반응 압력의 상승에 따라서 얇게 눌러진 판상의 형태로 성장하며, 이러한 현상은 합성하는 동안 반응기에 걸리는 압력에 의해 반응에 가해지는 에너지의 양이 결정되기 때문이다.<sup>4,17)</sup>

합성한 촉매로 만들어진 공기극의 전기화학적 특성을 분석하기 위해서 1.5~4.3 V까지 상온에서 0.1 mA/cm<sup>2</sup>로 충방전용량을 측정하였으며, 이 결과를 Table 1과 Fig. 3에 나타냈다. 리튬-공기 이차전지에서 공기전극은 주로 탄소를 기본으로 만들어지기 때문에 양극에 존재하는 탄소의 무게가 중요하다. 그 이유는 탄소가 넓은 비표면적인 가지고 있고 또 방전과충 중 촉매로도 작용할 수 있기 때문에 방전용량의 발현에 많은 영향을 미치기 때문이다. 따라서 본 실험에서는 탄소와 탄소지지 촉매의 비율을 1:2로 고정하였으며 탄소 함량은 약 7 mg/cm<sup>2</sup>으로 동일하게 하였다. 이 탄소지지 망간 산화물의 평균 충전과 방전 전압은 각각 4.2 V 및 2.7 V이다.

Fig. 3에서 알 수 있듯이 방전의 초기 용량은 탄소 지지 망간산화물 촉매의 모양과 비표면적에 의해서 차이가 나는 것을 알 수 있다. 막대형 망간 산화물을 전극의 촉매로 사용한 공기전극의 용량이 3,852 mAh/g으로 가장 크게 나타났으며, 막대상과 판상이 혼재된 촉매와 판상 촉매만을 사용한 공기극의 방전 용량이 3,024 mAh/g, 2,872 mAh/g의 순으로 나타났다. 이전

문헌들에서 보고된 것처럼 평균 기공 크기, 비표면적과 방전용량 사이에 상관관계가 있음을 나타내고 있다.<sup>4,11,18,21)</sup> 예를 들면 다공성 공기전극에 메조 기공이 아닌 다른 크기의 기공(마이크로 기공)들이 존재한다면 방전 시 생성되는 리튬 산화물에 의해서 기공들이 쉽게 막히게 된다. 또한 촉매의 비표면적이 넓다는 것은 촉매의 반응면 사이에 반응 할 수 있는 면이 충분히 존재하기 때문에 표면적이 넓으면 방전용량이 증가한다. Fig. 2에서 살펴본 바와 같이 각각의 조건에서 합성 되는 촉매의 형상이 막대상에서 판상으로 바

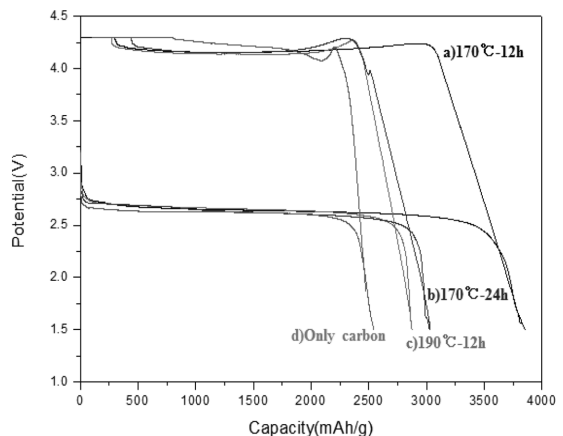


Fig. 3. Discharge-charge profiles for the Li-air batteries at first cycle using the carbon/manganese oxide composite catalyst at the rate of 0.1 mA/cm<sup>2</sup>.

Table 1. The discharge capacities of carbon/manganese oxide composite catalysts(0.1 mA/cm<sup>2</sup>) and related physical parameters.

Sample	Carbon (KB EC 600JD)	Catalysts (carbon/manganese oxide)		
		170°C-12 h	170°C-24 h	190°C-12 h
Discharge Capacity (mAh/g)	2543	3852	3024	2872
Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	1325	600.6	582.7	521.4
Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	2.47	0.791	0.793	0.699

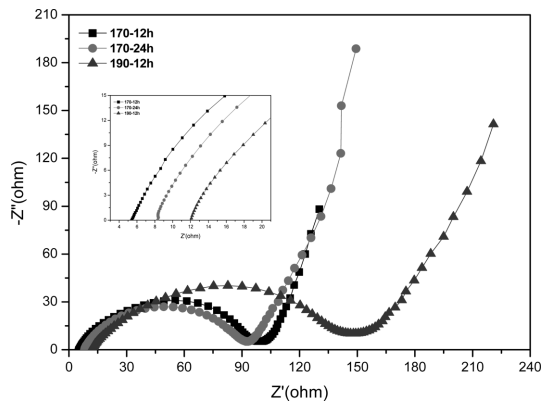


Fig. 4. Electrochemical impedance spectra for the Li-air batteries obtained at open circuit potential using the air electrode with carbon/manganese oxide composite catalysts synthesized at various conditions.

땀에 따라서 탄소와 탄소지지망간산화물 촉매의 접촉 면적과 반응이 일어날 수 있는 면적 감소가 원인으로 사료되며, C. Tran 등<sup>8)</sup>의 보고에 의하면 촉매의 표면적이 넓고 기공부피가 크면 이용 가능한 기공과 접촉할 수 있는 면적이 증가하여 전기화학적 반응이 일어날 수 있는 삼상계면이 증가하기 때문에 방전생성물(리튬산화물)이 형성되는 장소가 많아져서 방전 시간이 길고, 방전용량이 증가한다는 주장과 일맥상통한다. 하지만 촉매의 첨가로 인하여 전체적인 전극의 무게가 증가하므로 이를 고려하여 첨가되는 촉매의 양에 대한 최적화가 필요하다.

탄소지지망간산화물 촉매의 모양에 따른 전기화학적 특성을 알아 보기 위하여 AC Impedance 를 측정하였다. 이를 Fig. 4에 나타냈다. Z'-축과 만나는 "0"에서 가까운 부분이 전해질의 벌크저항으로, 이 저항을 측정하기 위해 동일한 전해액을 사용하였다. 막대상 탄소지지 망간산화물 촉매의 용액저항 값이 5.1 Ω로 가장 작으며, 막대상과 판상이 혼재 되어 있는 촉매와 판상 촉매의 저항 값은 각각 8 Ω과 12 Ω을 나타냈다. 이는 다공성공기전극으로 사용되는 막대형 촉매의 비표면적이 넓어 전극 표면과 전해질과의 접촉이 증가하여 전체적인 저항이 감소한 것으로 생각된다. 한편, semicircle 우측이 Z'-축과 만나는 점은 전극표면의 전하전달 저항으로, 전기화학반응의 용이성을 나타낸다. 각각의 촉매에 대하여 측정된 저항은 87 Ω, 83 Ω 그리고 138 Ω으로 판상 탄소지지망간산화물 촉매의 저항 값이 가장 높게 나타났다. 이는 합성 온도와 시간의 증가에 따라서 촉매의 크기가 커지고 모양이 막대상에서 판상으로 바뀌면서 촉매의 활성화 면적이 줄어들어 촉매의 발현이 잘 이뤄지지 않아 저항

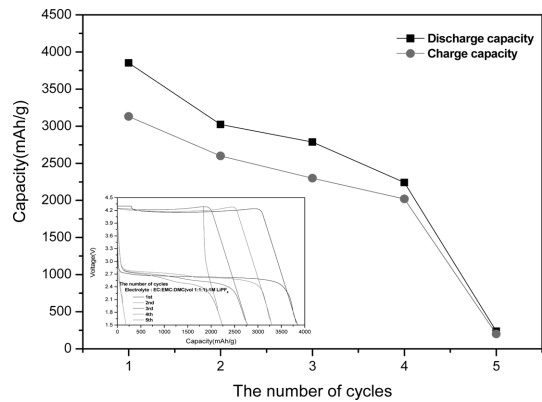


Fig. 5. Cycle performances of Li-air batteries with various carbon/manganese oxide composite catalysts prepared at 170°C-12 h (inset: corresponding discharge-charge profiles).

이 증가하는 것으로 사료된다.

Fig. 5는 막대상 탄소지지 망간산화물 촉매를 이용한 리튬-공기전지의 충방전 사이클 진행에 따른 용량 변화를 나타낸 그래프이다. 많은 문헌에서 보고되었듯이 카보네이트 전해질을 사용하였을 경우 전해질의 분해에 의한 부반응으로 리튬과산화물이 생성 되는 대신에 리튬 산화물, 리튬 카보네이트 등이 형성 된다.<sup>8,19)</sup> 다른 조건에서 수열합성한 촉매들은 첫 번째 방전과 충전 이후에 전지가 제대로 작동하지 않아 이차전지의 특성을 볼 수 없었던 반면, 막대상 탄소지지 망간산화물 촉매를 사용한 리튬-공기전지는 3,852 mAh/g의 초기 방전 용량을 발현하고 5 사이클 후에는 236 mAh/g으로 급격히 감소하였지만 4 사이클까지는 2,000 mAh/g을 상회하는 특성을 나타냈다. 이는 본 연구에서 만들어진 탄소지지 망간산화물촉매와 카본 매트릭스사이에 분산도와 접촉정도가 단순한 기계적인 혼합에 의한 것보다 더 좋아서 촉매의 활성이 더 좋게 나타난 것으로 사료된다. 이 막대상 탄소지지 망간산화물 촉매가 리튬산화물의 분해와 환원 쪽으로 촉매의 활성이 커서 산소환원반응과 산소발생반응을 일으키기 때문에 리튬-공기 이차전지의 특성을 나타낸다.<sup>20)</sup> 사이클이 진행되는 동안 방전용량이 줄어드는 현상을 볼 수 있는데 이 현상은 리튬-공기전지에서 자주 볼 수 있는 현상이다. 전극의 표면 혹은 기공에 쌓인 비가역 방전생성물이 촉매와 탄소 접촉면적을 감소시켜 산소와 리튬이온의 이동을 방해하고, 전극물질과 집전체 사이의 전자전달의 흐름이 원활하지 못하여 나타나는 현상으로 사료 된다.<sup>9)</sup>

충전과 방전이 진행됨에 따라 용량 감소와 저항의 상관관계를 확인하기 위해서 리튬-공기전지의 임피던

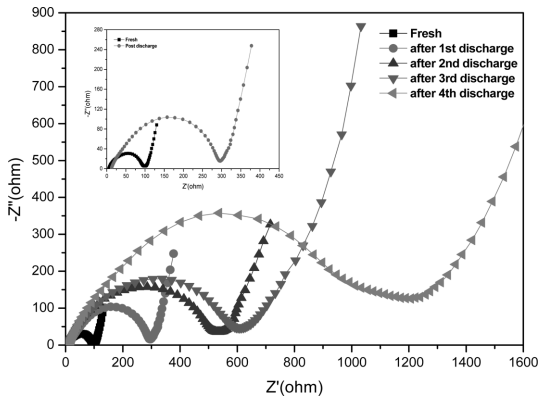


Fig. 6. AC impedance spectra of the cycled Li-air batteries at fully discharged state.(inset: enlarged spectra for fresh and first discharged batteries).

스를 측정된 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 사이클이 진행됨에 따라서 리튬-공기전지의 저항이 증가하는 것을 확인하였다. 저항이 증가하는 것은 공기극과 음극에서 형성 되는 저항을 모두 고려되어야 하지만 저항에 가장 크게 기인하는 것은 방전시 생성되는 리튬산화물의 형성과 분해로 사료된다. 방전시 생성된 리튬산화물은 충전시 리튬 이온과 산소로 분해가 이뤄져 리튬 이온은 음극 쪽으로 이동하고 산소는 공기전극의 바깥쪽으로 이동을 해야 하는데, 방전시 생성 되는 리튬산화물의 양이 충전시 분해되는 양 보다 많기 때문에 리튬산화물이 공기전극의 표면이나 기공에 축적되어 공기가 들어오는 통로를 점차적으로 차단하여 더 이상의 충방전이 진행되지 못하게 한다. 또 다른 이유 중에 하나는 망간산화물 촉매의 경우 고전압 구간에서 망간 산화물이 용출되기 때문에 촉매의 구조 붕괴와 더불어 형태가 변화하여 전지의 수명과 용량은 감

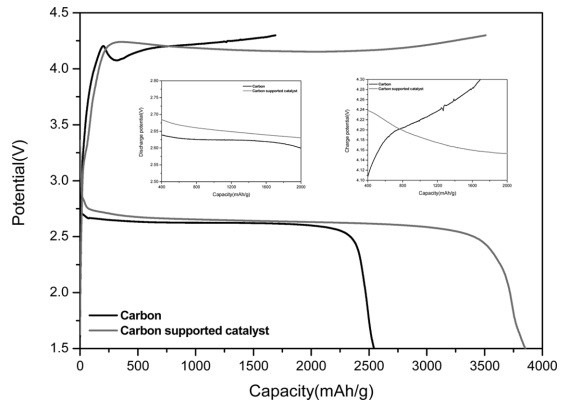


Fig. 7. Discharge profiles of air cathode with/without carbon/manganese oxide composite catalysts.

소하는 대신에 저항은 증가하는 결과를 보이는 것이다. Fig. 7은 촉매의 존재 유무에 따른 공기전극의 전기 화학적 특성을 나타내는 그래프이다. 촉매가 없을 때는 방전용량이 2,550 mAh/g이고 충방전 간 과전압의 합이 1.7 V인 반면 탄소지지 망간산화물 촉매를 첨가한 공기전극의 방전 용량은 3,852 mAh/g, 과전압의 합이 1.5 V로서 탄소지지 망간산화물 촉매를 사용한 공기전극의 과전압의 합이 탄소만 사용한 것 보다 낮게 나타났다. 촉매가 있을 경우의 증가된 방전용량은 망간산화물의 존재로 인한 촉매작용과 늘어난 비표면적에 기인하는 것으로 생각된다. 또한 촉매가 있을 경우에는 가역방전용량이 증가하였는데 이는 전지의 수명에 영향을 줄 수가 있다. 또한 그림에서 충전 초기 단계에서는 촉매의 영향이 미비함을 볼 수 있는데 이것은 충전과정이 여러 단계의 반응을 거쳐서 일어나고 초기의 단계에서는 촉매가 큰 역할을 하지 않기 때문으로 판단되며,<sup>22)</sup> 탄소지지 망간산화물 촉매에 의

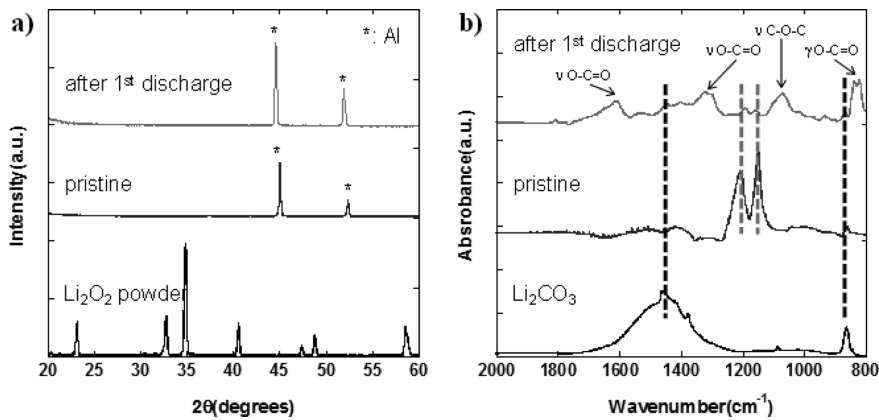


Fig. 8. (a) X-ray diffraction patterns and (b) FT-IR patterns of pristine and discharged electrode.

해 공기전극의 내부까지 산소의 확산을 촉진시켜 방전 용량이 증가된 것으로 생각 된다.<sup>21)</sup>

Fig. 8은 공기극의 방전 전과 후의 대한 X-선 회절 데이터 및 FT-IR 분석 결과를 보여준다. X-선 회절 실험 결과에서는 방전 후 리튬과산화물 혹은 전해질 분해 생성물을 확인할 수 없었는데, 이는 방전생성물의 결정화도가 낮거나 혹은 전해질에 용해되었음을 의미한다. 하지만 FT-IR 결과로부터 방전 생성물이 리튬카보네이트를 비롯하여 여러 가지 전해질 분해 생성물이 생겼음을 알 수가 있으며, 이는 이전 연구 결과와도 일치한다.<sup>22)</sup> 따라서 이상적인 반응생성물인 리튬과산화물의 생성 및 분해 특성을 조사하기 위해서는 분해가 비교적 적게 일어난다고 알려진 dimethoxyethane(DME)와 같은 ether 계열의 전해질이나 dimethyl sulfoxide(DMSO) 같은 전해질을 이용하여 추가적인 연구가 필요하다.

#### 4. 결 론

리튬공기이차전지의 공기극을 위한 탄소지지 망간산화물 촉매를 수열합성 방법으로 시간과 온도를 다르게 하여 합성하였다. X선 회절패턴 분석을 통하여 합성한 망간산화물이 주로  $Mn_3O_4$ 로 이루어져 있는 것을 확인할 수 있었다. 만들어진 시료의 SEM 이미지의 관찰을 통해서 170°C에서 12시간 수열합성으로 제조된 촉매물질이 40-50 nm 크기를 가진 막대상 임을 확인할 수 있었고, 합성 시간과 온도가 증가함으로 인해서 입자의 크기가 증가하고 입자의 형태가 바뀌는 것을 알 수 있었다.

합성된 촉매의 전기화학적 특성을 초기 방전 용량과 사이클 수명측정을 통해서 확인할 수 있었다. 특히 170°C에서 12시간 합성한 촉매의 초기 방전 용량이 3,852 mAh/g으로 다른 조건에서 합성된 촉매에 비해서 방전 용량이 우수하였다. 이는 촉매의 비표면적, 기공 크기, 기공도 등이 다른 촉매에 비해서 비교적 넓고 크기 때문에 방전용량이 크고 방전 시 생성되는 반응생성물이 탄소지지망간산화물 촉매에 의해 쉽게 분해되어 리튬이온과 산소의 접촉이 쉬워져 공기전극의 수명이 증가하는 것으로 볼 수가 있다. 결과적으로 170°C에서 12시간 합성한 촉매의 비표면적, 기공도, 기공 크기 등이 적합하여 전기화학적 특성이 개선됨을 확인할 수 있었다.

#### 참고문헌

1. S. D. Beattie, D. M. Manolescu, and S. L. Blair, 'High-Capacity Lithium-Air Cathode' *Electrochem. Soc.*, **156**, A44 (2009).
2. K. M. Abraham and Z. Jiang, 'A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery' *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1 (1996).
3. B. Kumar, J. Kumar, R. Leese, J. P. Fellner, S. J. Rodrigues, and K. M. Abraham, 'A Solid-State, Rechargeable, Long Cycle Life Lithium-Air Battery' *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A50 (2010).
4. A. Debart, A. J. Paterson, J. Bao, and P. G. Bruce, ' $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> Nanowire: A Catalyst for the O<sub>2</sub> Electrode in Rechargeable Lithium Batteries' *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 4521 (2008).
5. J. Read, K. Mutolo, M. Ervin, W. Behl, J. Wolfenstien, A. Driedger, and D. Foster, 'Oxygen Transport Properties of Organic Electrolytes and Performance of Lithium/Oxygen Battery' *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A1351 (2003).
6. G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, and W. Wilcke, 'Lithium-Air Battery: Promise and Challenges' *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 2193 (2010).
7. C. K. Park, S. B. Park, S. Y. Lee, H. Lee, H. Jang, and W. I. Cho, 'Electrochemical Performances of Lithium-Air Cell with Carbon Materials' *Bull. Korean Chem. Soc.* **31**, 3221 (2010).
8. C. Trana, X. Q. Yang, and D. Qu, 'Investigation of the Gas-Diffusion-Electrode used as Lithium/Air Cathode in Non-aqueous Electrolyte and the importance of Carbon Materials Porosity' *J. Power Source*, **195**, 2057 (2010).
9. H. Cheng and K. Scott, 'Carbon-Supported Manganese Oxide Nanocatalysts for Rechargeable Lithium-Air Batteries' *J. Power Sources*, **195**, 1370 (2010).
10. V. M. B. Crisostomo, J. K. Nagala, S. Alia, A. Doble, C. Morein, C. H. Chen, X. Shen, and S. L. Suib, 'New synthetic Route, Characterization, and Electrocatalytic Activity of Nanosized Manganite' *Chem. Mater.*, **19**, 1832 (2007).
11. A. Debart, J. Bao, G. Armstrong, and P. G. Bruce, 'An O<sub>2</sub> Cathode for Rechargeable Lithium Batteries: The effect of a catalyst' *J. Power Sources*, **174**, 1177 (2007).
12. Y. C. Lu, H. A. Gasteiger, M. C. Parent, V. Chiloyan, and Y. Shao-Horn, 'The Influence of Catalysts on Discharge and Charge Voltages of Rechargeable Lithium Batteries' *Electrochem. Solid-State Lett.*, **13**, 20127 (2010).
13. M. S. El-Deab and T. Oshaka, 'Electrosynthesis of Single-Crystalline MnOOH Nanorods onto Pt Electrodes: Electrocatalytic Activity toward Reduction of Oxygen' *J. Electrochem. Soc.* **155**, D14 (2008).
14. W. Chen, N. Wang, L. Liu, Y. R. Cui, X. Cao, Q. J. Chen, and L. Guo, 'Facile Synthesis of Manganite Nanowires: Phase Transitions and their Electrocatalysis Performance' *Nanotechnology*, **20**, 445601 (2009).
15. T. Ohsaka, L. Mao, K. Arihara, and T. Sotomura, 'Bifunctional Catalytic Activity of Manganese Oxide toward O<sub>2</sub> Reduction: Novel insight into the Mechanism of Alkaline Air Electrode' *J. Electrochem. Commun.*, **6**, 273 (2004).
16. Y. T. Wu and C. C. Hu, 'Aspect Ratio Controlled Growth

- of MnOOH in Mixtures of  $Mn_3O_4$  and MnOOH Single Crystal for Supercapacitors' *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, A240 (2005).
17. S. M. Lee and S. N. Cho, 'Anisotropic Shape Control of Colloidal Inorganic Nanocrystals' *J. Chem. Adv. Mater.*, **15**, 441 (2003).
  18. B. F. Jiao and P. G. Bruce, 'Mesoporous Crystalline  $\beta$ - $MnO_2$ -a Reversible Positive Electrode for Rechargeable Lithium Batteries' *Adv. Mater.*, **19**, 657 (2007).
  19. A. Kraytsberg and Y. Ein-Eli, 'Review on Li-Air Batteries-Opportunities, Limitations and Perspective' *J. Power Source*, **196**, 886 (2011).
  20. C. Fangyi and J. Chen, 'Metal-Air Batteries: from Oxygen Reduction Electrochemistry to Cathode Catalysts' *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 2172 (2012).
  21. T. Ogasawara, A. Debart, M. Holzapfel, and P. G. Bruce, 'Rechargeable  $Li_2O_2$  Electrode for Lithium Batteries' *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1390 (2006).
  22. S. A. Freunberger, Y. Chen, Z. Peng, J. M., L. J. Hardwick, F. Bard, P. Novk, and P. G. Bruce, 'Reaction in the Rechargeable Lithium- $O_2$  Battery with Alkyl Carbonate Electrolyte' *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 8040 (2011).