

## 스피넬형 양극활물질 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 합성방법에 따른 전기화학적 특성 비교

이기수 · 방현주 · 선양국\*

한양대학교 화학공학과

(2007년 2월 8일 접수 : 2007년 2월 13일 채택)

## Electrochemical Properties of Spinel $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Prepared Through Different Synthesis Routes

Ki-Soo Lee, Hyun Joo Bang, and Yang-Kook Sun\*

Department of Chemical Engineering, Center for Information and Communication Materials,  
Hanyang University, Seoul 133-791, South Korea

(Received February 8, 2007 : Accepted February 13, 2007)

### 초 록

리튬이온전지의 스피넬형 양극활물질  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 입자 크기 및 비표면적의 전기화학 특성상의 영향을 고찰하기 위하여 스피넬 물질을 공침법과 고상법에 의해 합성되었다. X-선 회절분석을 통하여 합성된 두 물질 모두  $Fd3m$  space group을 갖는 스피넬 구조가 형성된 것을 확인하였다. 공침법을 사용하여 얻은 물질은 상대적으로 높은 충전 밀도와 균일한 입도 분포를 갖는 구형의 분말이었다. 그러나 고상법을 사용하여 얻은 활물질은 비교적 입자 크기가 작고 넓은 입도분포를 나타내었다. 측정된 두 물질의 비표면적 (BET)은 각각  $0.8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (공침법)과  $3.6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (고상법)로 큰 차이를 보였다. 두 물질의 전기화학적 특성을 평가하기 위하여 코인타입(CR2032) 전지를 제작하여 고온( $55^\circ\text{C}$ )에서 충·방전 테스트를 하였다. 공침법으로 합성된 물질의 고온에서 방전용량 유지율은 50사이클 이후 고상법으로 합성된 물질의 68.3% 보다 14% 향상된 82.3%로 향상된 방전용량 유지율을 보였다.

**Abstract :** In order to investigate the effects of particle size and specific surface area (BET area) of spinel powder,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  were synthesized using metal oxide precursor by co-precipitation method (CoP) and solid state reaction (SSR). X-ray diffraction (XRD) patterns revealed that the both prepared powder has a well developed spinel structure with  $Fd3m$  space group. The  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  prepared by co-precipitation showed spherical morphology with narrow size distribution. However, the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  prepared by solid state reaction showed relatively smaller particles with irregular shape. The measured BET areas of the powders are  $0.8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (CoP) and  $3.6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (SSR). The electrochemical performance of the prepared  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  powders was evaluated using coin type cells (CR2032) at elevated temperature ( $55^\circ\text{C}$ ). The  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  prepared by co-precipitation showed the better cycling performance (82.3% capacity retention at 50<sup>th</sup> cycle) than that of the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (68.3%) prepared by solid state reaction at elevated temperature.

**Keywords :** Lithium-ion Battery, Cathode, Spinel, Co-precipitation, Solid state reaction.

### 1. 서 론

현재 가장 대표적이며 상용화 되어있는 리튬 이차전지용 양극활물질은  $\text{LiCoO}_2$ 이다.<sup>1-2)</sup> 이것과 유사한 화합물로  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 의 층상형 물질과  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 의 스피넬형 물질이 있다.<sup>3-8)</sup> 이러한 물질들 중에서 낮은 가격, 무독성, 안정성 등의 장점을 가진 스피넬형 양극활물질  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 가 리튬 이차전지용 양극물질로 현재 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 고온에서 연속적 충·

방전 과정 중 용량이 심각하게 감소되는 문제점을 갖고 있다고 온에서  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 충·방전 중 급격한 가역용량감소의 원인으로 안-텔러 뒤틀럼 현상, 전해액 내에서의 망간 용출 등의 메커니즘이 그 이유로 제시 되었다.<sup>9-12)</sup> 이러한 원인들 중에서 가장 심각한 원인중 하나는 망간 용출 문제이다. 망간용출 문제를 해결하기 위해서는 용출 반응이 우선적으로 일어난 양극활물질과 전해액과의 계면이 되는 양극 활물질의 비표면적을 줄이는 방법이 제시되고 있다. 활물질의 비표면적을 줄이기 위해서는 양극활물질의 모양 및 입도분포를 조절하고 높은 밀도를 갖는 입자를 합성하는 것이 중요하다.

\*E-mail: yksun@hanyang.ac.kr

양극 활물질의 합성방법 중에는 널리 알려져 있고 합성이 간단한 고상법이 있다. 하지만 고상법은 활물질의 모양을 조절하기가 어려우며 입도분포가 고르지 못한 문제점이 있다. 이에 반하여 공침법은 합성이 어려운 단점이 있으나 활물질의 모양을 용이하게 조절할 수 있으며 입도분포를 고르게 합성할 수 있다<sup>8)</sup>.

본 연구에서는 공침법을 이용해서 얻은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel 물질과 고상법을 이용하여 얻은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel 물질의 입자특성 및 전기화학적 특성을 비교하여, 공침법을 통한 활물질 합성의 장점에 대한 연구와 합성방법에 대하여 보고하고자 한다.

## 2. 실험

공침법으로 망간산화물을 합성하기 위하여 우선 공침 반응기 내에 증류수 4 L와 암모니아수용액(30 wt%) 5.4 M을 4 L 반응기에 넣은 후, 반응기 내의 온도는 50°C로 유지시키면서 1100 rpm의 속도로 교반시켰다. 2 M 농도의 황산망간( $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 수용액을 0.3 L/hr로, 4.5 wt% 농도의 암모니아( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 수용액을 0.03 L/hr로 정량펌프를 사용하여 반응기에 연속적으로 투입하였다. 4 M 농도의 수산화나트륨 용액은 pH 조절을 위하여 사용되며 수산화기(OH)를 금속이온과 결합하도록 하는데, 정해진 pH에 따라 자동으로 공급되었다. 반응 중 pH는 10으로 조절하였고, 용액의 평균 체류시간은 5~7시간 정도로 유량을 조절하였고, 용액 내 산화성분위기 유지를 위해 공기를 불어넣었다. 반응기내의 산화성분위기 유지는 중간체인 산화망간산화물의 형성을 촉진시키고 입자 형성 시 높은 밀도를 갖는 구형의 입자를 형성하는데 중요한 역할을 한다. 반응이 정상상태에 도달한 후 반응기 외부로 배출되는 파이프를 통과하여 구형의 망간산화물을 연속적으로 얻었다. 다음과 같이 얻은 망간산화물을 110°C에서 24시간 건조시켜 산화물 내 잔존 수분을 제거시켜서  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 의 망간산화물 중간체를 합성하였다. 얻어진 망간산화물과 수산화리튬(LiOH)을 양론비로 혼합한 후에 박스형 가열로에서 2°C/min의 승온 속도로 가열한 후 750°C에서 15시간 동안 소결하여 스피넬 구조를 갖는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극활물질 분말을 얻었다. 고상법으로 합성한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  물질은 준비된 망간산화물  $\text{MnO}_2$ 를 수산화리튬과 섞은 후 막자사발에 넣고 막자로 갈아주며 혼합해 준다. 준비된 혼합물은 500°C에서 5시간 동안 소결해 준 후 상온으로 냉각 후 다시 섞어준 다음 750°C에서 12시간 동안 소결해 주었다. 위에서 얻은 두 가지의 분말은 X-선 회절분석(Rigaku, Rint-2000)을 사용하여 각각 분말의 결정구조 및 결정성을 확인하였다. 그리고 준비된 입자의 형태는 주사전자현미경(SEM, JSM-6340F, JEOL)을 사용하여 확인하였다. 합성된 두 물질의 전극 제조를 위하여 양극활물질과 도전재로는 아세틸렌블랙, 결합재로는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)를 80:10:10의 중량 비로 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 준비된 슬러리를 20  $\mu\text{m}$  두께의 알루미늄박에 균일하게 도포하고, 120°C에서 진공 건조하여 양극을 제조하였다. 제조된 양극과 리튬 호일을 상대 전극으로 하며, 다공성 폴리에틸렌막(Celgard 2300)을 세퍼레이터로 하고, 에틸렌 카보네이트와 디에틸 카보네이트가 부피비로 1:1로 혼합된 용매에  $\text{LiPF}_6$ 가 1 M 농도로 녹아 있는 액체 전해액(제일모직)을 사용하여 제조공정에 따라 코인 전지를 제조하였다. 위와 같이 제작한 코인 전지를 전기화학 평가 기기를 사용하여 양극활물질의 특성을 평가하였다. 전지 테스트는 고온(55°C)에서 3.4~4.3 V 영역에서 진행되었다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 각각 두 가지 방법으로 합성한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  스피넬 양극활물질의 주사전자현미경 사진을 나타내었다. Fig. 1(a)는 공침법에 의해 합성된 물질의 사진으로, 입자의 입경은 대략 7 마이크로미터 정도이다. 전체적인 입도 분포는 균일하며 일차 입자가 서로 성장하여 큰 하나의 구형 입자를 이루고 있다. Fig. 1(b)는 고상법에 의하여 합성된 물질의 SEM 사진으로, 공침법으로 합성된 입자에 비하여 입자 크기가 1 마이크로미터 이하의 작은 입자들로 이루어진 것이 확인되었으며 입도분포는 공침법으로 합성한 스피넬 양극 활물질에 비하여 넓은 것으로 보인다.

공침법과 고상법으로 합성된 스피넬 입자의 비표면적은 BET 측정을 통하여 구하였다. 고상법으로 합성된 스피넬 입자의 BET 측정치는  $3.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이고 공침법으로 합성된 스피넬 입자는  $0.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 으로 큰 차이를 보였다.

SEM 사진상에 나타난 두 물질 입자의 크기와 BET 비표면적 측정치를 고려해 보았을 때 고상법으로 합성된 물질은 작은 입자 크기와 큰 비표면적으로 인하여 전극상의 각 입자들이 전해액과 접하게 되는 계면이 공침법으로 합성된 물질에 비하여 상대적으로 증가하고 상대적으로 큰 계면은 망간 용출속도를 상대적으로 빠르게 할 것으로 보인다.

공침법 및 고상법으로 합성된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 두 물질의 회절 피크는 두 물질 모두  $Fd3m$  공간 그룹을 갖는 단일상의 스피넬 구조가 잘 형성된 것을 보여주고 있다. 또한 회절피크 각각의 상대적 비율 또한 비슷하였다. 두 가지 다른 합성방법으로 합성된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  물질들은 입자의 모양과 크기는 다르나 모두 잘 발달된 스피넬

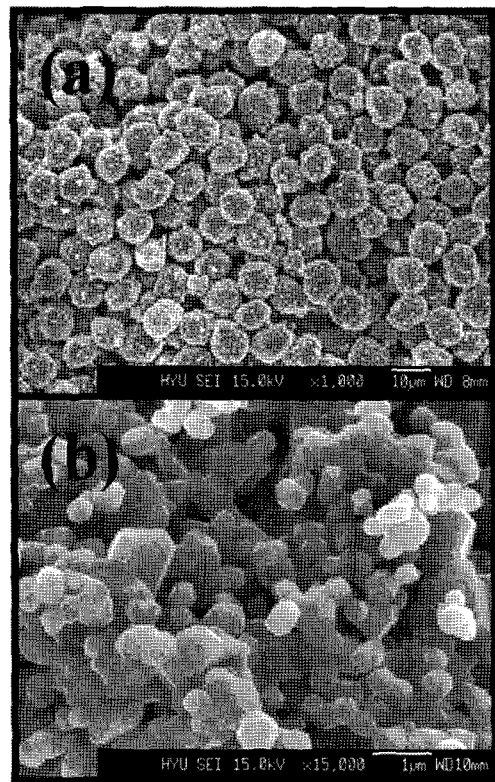


Fig. 1. SEM images of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  by (a) co-precipitation method and (b) solid state reaction.

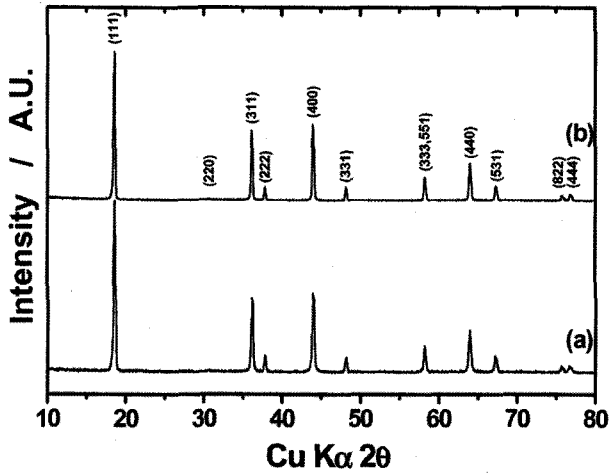


Fig. 2. XRD patterns of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  by (a) co-precipitation and (b) solid state reaction.

결정구조를 형성하고 있는 것을 확인하였다.

X선 회절분석의 결과를 이용하여 최소좌승법을 사용하여 두 물질의 결정구조 격자 값을 계산하였다. 계산된 결정구조 격자값들을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)는 공침법으로 합성한 물질의 격자상수 값을 보여주는데, a 값은  $8.2368 \text{ \AA}$ 로 고상법으로 합성한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  결정격자값 a인  $8.2363 \text{ \AA}$  (Fig. 3(b)) 과 거의 비슷하다. 그에 따른 결정격자 부피 값도 Fig. 3에 나타내었는데 각각 (a)  $558.825 \text{ \AA}^3$ , (b)  $558.723 \text{ \AA}^3$ 으로 비슷한 결과 값을 보였다. 계산된 결정격자 상수 값의 유사성은 합성 방법의 차이점이 합성된 스핀넬 양극 물질의 결정구조에는 큰 영향을 미치지 않음을 보여주고 있다.

Fig. 4에서는 각각 두 물질의 3.4 - 4.3 V 영역에서의 초

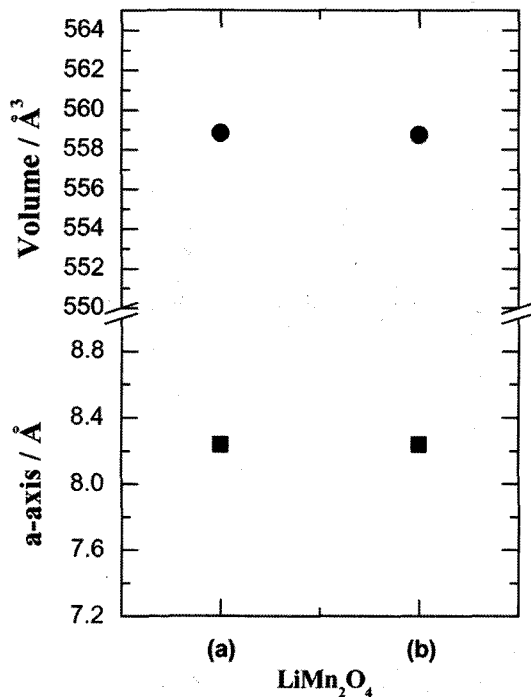


Fig. 3. Variation in unit cell volume of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  by (a) co-precipitation and (b) solid state reaction.

기 충·방전 커브 곡선을 나타낸다. 3.4 - 4.3 V 영역 내에서 초기 방전용량은 고상법으로 합성한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (b)는  $120.8 \text{ mAh g}^{-1}$ , 그리고 공침법으로 합성한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (a)  $115.8 \text{ mAh g}^{-1}$ 를 나타내었다. 초기 방전용량에서는 고상법으로 합성한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 가 더 크게 나타나지만 충·방전 곡선을 확인해 보면 고상법으로 합성한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 경우 첫 번째 충·방전 과정에서 더 큰 비가역 용량을 보이고 있다.

공침법으로 합성한 물질의 초기 충·방전 커브인 Fig. 4(a)를 보면 비가역 용량이 상대적으로 작은 것을 확인할 수 있다. 초기 충·방전 과정에서의 큰 비가역 용량은 양극 활물질의 리튬이온의 손실을 의미하며 결과적으로 연속적인 충·방전 과정에서 전체 방전용량의 손실을 초래한다. 두 물질 모두 측정된 전압 범위 내에서 충방전 곡선상에서 두 개의 평탄 면을 보여주는 스핀넬 물질의 고유한 전기화학적 특성을 나타내고 있다. 공침법으로 합성한 스핀넬 물질의 경우 초기 방전곡선상의 3.8 V 근처에서 또 하나의 짧은 전압 평탄면을 나타내고 있는 것을 관찰할 수 있다. 계속적인 충방전의 경우 이 3.8 V 근처의 평탄면은 다시 관찰되지 않았다. 초기 방전곡선에서 이 평탄면이 나타나는 원인은 현재로는 확실하지 않다. 전반적인 초기 충·방전 곡선의 비교는 공침법으로 합성된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 가 상대적으로 고상법으로 합성한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 보다 우수한 전기화학 특성을 지닌 것으로 보여진다.

스핀넬 양극 활물질의 망간 용출에 의한 용량 감소 현상은 고온( $55^\circ\text{C}$ )에서 더 현저하게 나타나는 것으로 알려져 있다. 제시되고 있는 이유로는 망간 용출의 원인이 되는 불소산(HF)의 형성 및 망간이온의 불소산에 의한 용출 반응이 고온에서 더 빨리 촉진되는 것으로 보여진다. 두 물질의 고온에서 연속 충·방

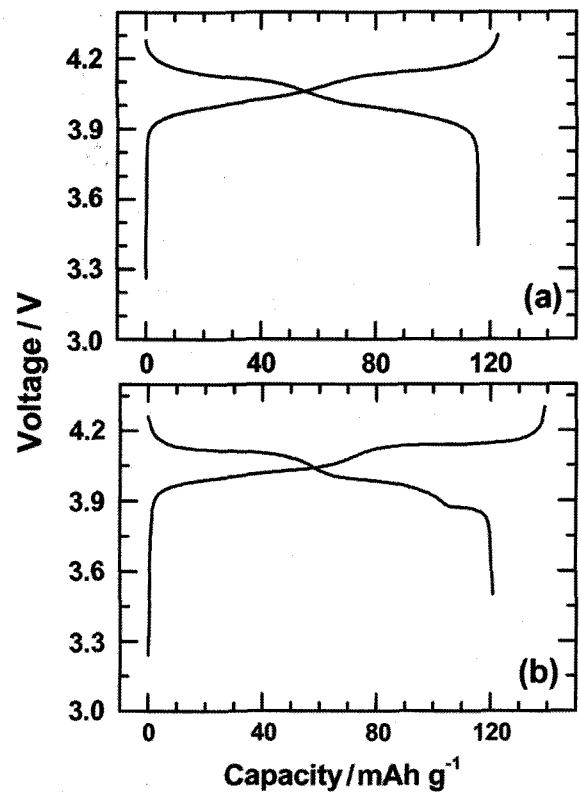


Fig. 4. Initial voltage profiles of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  by (a) co-precipitation and (b) solid state reaction at  $55^\circ\text{C}$ .

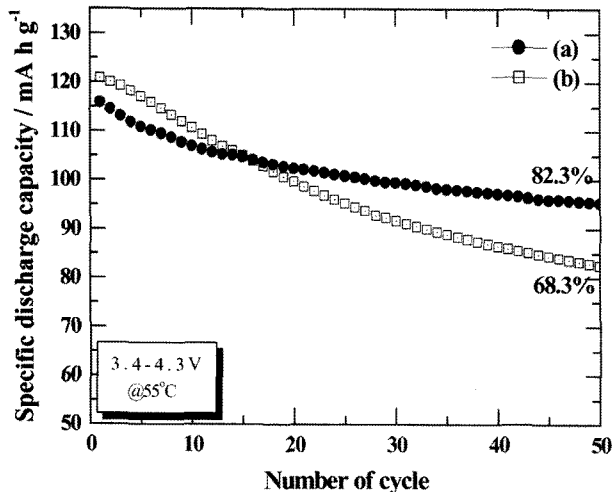


Fig. 5. Cycling performances of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  prepared by (a) co-precipitation method and (b) solid state reaction in the voltage range of 3.4-4.3 V at  $55^\circ\text{C}$ .

전 과정 시 방전용량 유지 특성을 살펴보기 위하여 3.4-4.3 V 영역에서 각각 50 사이클씩 충·방전 테스트를 진행한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 고상법으로 합성한 스피넬 활물질의 경우 그래프에서 확인할 수 있듯이 초기 사이클부터 측정된 50사이클까지 지속적인 방전용량의 감소를 보이고 있다. 그에 반하여 공침법으로 합성한 스피넬 물질의 경우 초기 10 사이클 동안 급속한 방전용량 감소를 보인 후 계속되는 충방전 상에서 상대적으로 완만한 용량감소를 나타내고 있다. 고상법으로 합성한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 경우 50사이클 충·방전 후 방전용량 유지율은 초기 방전용량 대비 68.3%를 유지하여 공침법으로 합성한 스피넬 물질의 방전용량 유지율 82.3%보다 낮은 유지율을 나타내고 있다. 공침법으로 합성된 스피넬 양극 활물질의 경우 초기 방전 용량은 상대적으로 낮았지만, 계속되는 충방전 시 방전 용량의 유지 측면에서는 우수한 특성을 보이고 있으며, 50 사이클 이후의 가역 방전용량은  $95.1 \text{ mAh g}^{-1}$ 으로 고상법으로 합성한 스피넬 물질의  $83.2 \text{ mAh g}^{-1}$ 보다 높은 가역 용량을 보이고 있다.

#### 4. 결 론

리튬 이차전지용 스피넬 양극활물질  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 합성 방법에 따른 입자 크기 및 비표면적(BET area)의 변화와 그에 따른 전기화학적 특성을 비교 하기 위하여 스피넬 물질을 각각 공침법과 고상법으로 합성하였다. X-선 회절분석을 통하여 두 가지

방법으로 합성한 두 물질의 회절 피크는 모두  $Fd3m$  공간 그룹을 갖는 단일 스피넬 상이 잘 형성된 것을 확인하였다. 고상법과 공침법으로 합성된 각각의 스피넬 물질은 입자 크기와 모양 그리고 비표면적에 있어서 큰 차이점을 나타내었다. 공침법으로 합성된 스피넬 입자의 경우 입자 크기는  $7 \mu\text{m}$ 으로 고상법으로 합성된 스피넬 입자의 크기( $<1 \mu\text{m}$ )에 비하여 상대적으로 컸으며 그에 따른 비표면적도 각각  $0.89 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (공침법)과  $3.6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (고상법)으로 큰 차이를 나타내었다. 전기화학특성 테스트에 있어서 합성된 각 스피넬 물질의 고온에서 방전용량 유지율은 50사이클 이후 공침법으로 합성된 스피넬의 경우 82.3%로 고상법으로 합성된 물질의 68.3%보다 14% 향상된 방전용량 유지율을 보였다. 이러한 공침법으로 합성된 스피넬 물질의 고온에서의 향상된 용량 유지율은 상대적으로 큰 입자크기와 적은 비표면적이 고온에서의 스피넬 물질의 망간 용출현상에 영향을 미친것으로 보여진다.

#### 감사의 글

This work was supported by University IT Research Center Project.

#### 참고문헌

1. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **12**, 783 (1980).
2. J. B. Goodenough, K. Mizushima, and T. Takeda, *J. Appl. Phys.*, **19**, 305 (1980).
3. S. Levasseur, M. Menetrier, E. Suard, and C. Delmas, *Solid State Ionics*, **123**, 11 (2000).
4. J. M. Tarascon, and D. Guyomard, *Electrochim. Acta*, **38**, 1221(1993).
5. T. Ohzuku, and Y. Makimura, *Chem. Lett.*, 744 (2001).
6. T. Ohzuku, and Y. Makimura, *Chem. Lett.*, 642 (2001).
7. S.-H. Park, H.-S. Shin, S.-T. Myung, C. S. Yoon, K. Amine, and Y.-K. Sun, *Chem. Mater.*, **17**, 6 (2005).
8. M.-H. Lee, Y.-J. Kang, S.-T. Myung, and Y.-K. Sun, *Electrochim. Acta*, **50**, 939 (2004).
9. R. J. Gummow, A. de Kock, M. M. Thackeray, *Solid State Ionics*, **69**, 59 (1994).
10. D. H. Jang, Y. J. Shin, and S. M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 143 (1996).
11. Y. Xia, Y. Zhou, and M. Yoshio, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2204 (1997).
12. M. M. Thackeray, Y. Shao-Horn, and A. J. Kahaian, *Electrochem. Soc. Interface*, **1**, 7 (1998).