

## 2차 전지용 LiMnO<sub>2</sub> 활물질 합성의 전기화학적 특성과 평가

위성동, 구할본\*  
송원대학, 전남대학교\*

### Electrochemical properties and Estimation of LiMnO<sub>2</sub> Active Material Synthesis for Secondary Batteries

Sung-Dong Wee, Hal-Bon Gu\*  
Songwon College, Chonnam University\*

#### Abstract

This thesis is contents on the crystal grown by the solide phase method at 925°C with orthorhombic structure that LiMnO<sub>2</sub> active material synthesised with precurse Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and LiOH.H<sub>2</sub>O material to get three voltage level. The porosity analysis of the grown crystal in secondary batteries LiMnO<sub>2</sub> thin film is 1.323E + 02Å of the average pore diameter of powder particles and its structure to be taken the pore diameter was prepared. Adding voltage area to get properties of charge and discharge of which experiment result of LiMnO<sub>2</sub> thin film are 2.2V~4.3V, current and scan speed were 0.1mAh/g and 0.2mV/cm<sup>2</sup> respectively, and properties of the charge and discharge to be got optimum experiment condition parameter and density rate of Li for analyze that unit discharge capacity with metal properties is 87mAh/g was 96.9[ppm] at 670.784[nm] wavelength, and density rate of Mn analyzed 837[ppm] at 257.610[nm]. It can be estimated the quality of thin film that wrong cell reject from the bottle of electrolyte. The results of SEM and XRD were the same that of original researchers.

**Key Words** : Orthorhombic LiMnO<sub>2</sub>, Cathode Lithium ion Battery, Average Pore Diameter

#### 1. 서론

기존의 리튬 2차전지 정극 활물질 LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>와 같은 층상형 구조의 화합물이 사용되어 왔으나 제조가 어렵고 고가이며 유독성 등의 문제점에서 탈피하고자 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 개발이 되었으나 층방전 진행중에 급격한 용량감소와 짧은 싸이클 수명특성이 발생되므로 이점을 개선 하고자 일찍이 1956년 Johnston에 의해서 제안되었고 세부적인 구조정보는 Hoppe가 밝혔던 고용량인 사방정계 LiMnO<sub>2</sub> 구조에 관한 연구가 최근 집중되고 있으며, 일본에서도 수열법에 의해서 925°C에서 합결 실험이 진행되고 있다.

본 연구인 3V급 LiMnO<sub>2</sub>의 이론 용량은 4V급 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>보다 2배의 용량을 가지는 장점을 보유하고 있다. 사방정계 LiMnO<sub>2</sub> 합결법은 유제건조법, 수열법, 졸겔법, 이온교환법 등에 의해서 합결된 박막을 제조하고 있지만, 고상법 925°C로 합결된 리튬

이온 2차전지 정극 활물질 LiMnO<sub>2</sub>를 액체전해질 사용으로 얻어진 전기화학적 반응값과 분말의 실험값에 대한 박막질을 평가하는데 목적이 있다. 입자의 평균기공직경 1.324E + 02Å 및 박막을 구성하고 있는 금속성분 분석 농도비는 Li이 96.90[ppm], Mn은 837[ppm]로 밝혀졌다. 그리고 실험 중 Cell를 전해질에서 제거하여 건조시켜서 불량박막을 평가할 수 있는 길을 밝혔다. [1,2,3]

#### 2. 정극 활물질 박막제조

##### 2.1 정극 활물질의 제조 및 LiMnO<sub>2</sub> 합결화

합결이란 합성과 결정화를 줄인 단어로 본 논문에서 쓰겠다. 층상 및 사방정계 구조를 갖는 LiMnO<sub>2</sub>의 제조는 LiOH.H<sub>2</sub>O와 전구체 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 1.1 : 1로 혼합하여 1차 450°C, 2차 925°C로 열처리하여 합결이 되는 과정을 Fig. 2-1의 흐름도로 제시하였다.

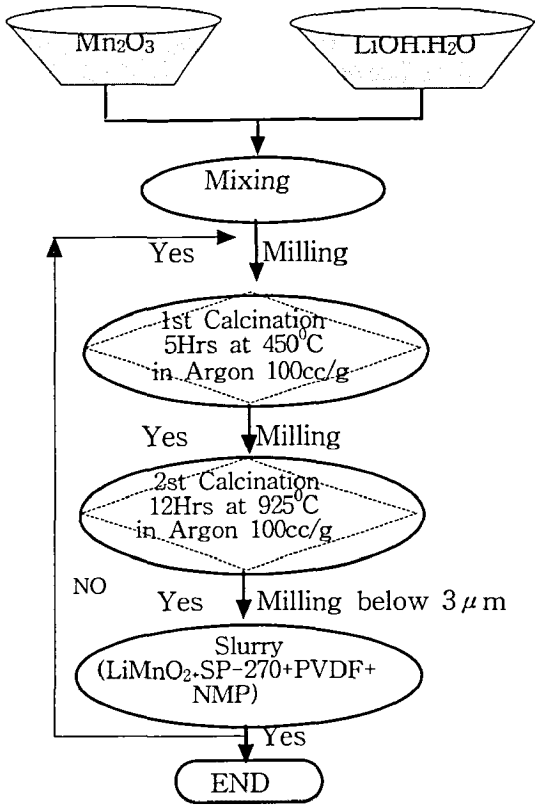


그림 2.1. LiMnO<sub>2</sub> 합결 흐름도.  
Fig. 2.1. Flow chart of synthesis  
& crystallization of LiMnO<sub>2</sub>

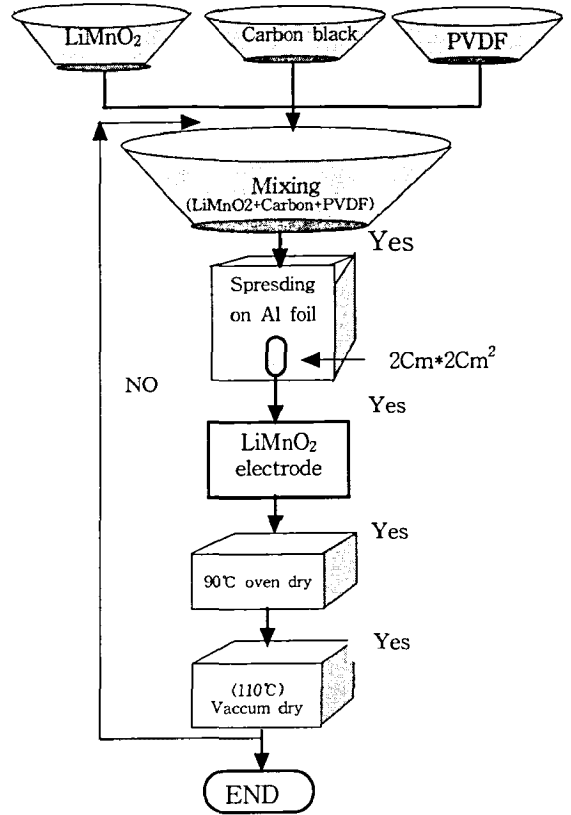


그림 2.2. LiMnO<sub>2</sub> 정극 제조 흐름도.  
Fig. 2.2. Flow chart of anode elec-  
trode preparation of LiMnO<sub>2</sub>

## 2.2 정극 박막제조 및 참조극

정극제조는 활물질 LiMnO<sub>2</sub> 75wt%, 도전재 SP-270 15wt%, 결합제 PVDF 5wt%들을 측량 및 첨가하여 NMP 용매에 녹여서 균일하게 혼합하여 정극 활물질 LiMnO<sub>2</sub> 박막을 Fig. 2-2와 같이 제조하였다. 정극과 부극 사이에 투입/탈리의 가역반응이 Armond의 Rocking chair batteries 이론에 기인할 때 Half cell로 리튬포일은 문제점들이 있음이 1955년 Herold에 의해서 밝혀졌지만, LiMnO<sub>2</sub> 활물질의 전기화학적 반응실험을 위한 참조극으로 사용하였다.

## 3. 실험방법

### 3.1 X-선 회절측정

전극박막제조에 사용된 정극 활물질 LiMnO<sub>2</sub> 분

말의 결정성질, 결정구조, 불순물 함유정도를 분석하기 위해서 Rigaku사의 Dmax/1200 X-선 회절기를 사용했으며, 주사축은 (=2θ), 주사범위는 5° ~ 90°, 주사속도는 50/min, X은 Ni-filter로 단색화시킨 Cuka 선을 사용하였다.

### 3.2 순환전류전압 및 충방전

사용된 정극활물질 LiMnO<sub>2</sub> Cell의 산화, 환원 반응의 가역성을 분석하기 위해서 1M PC LiClO<sub>4</sub> 액체 전해질을 사용한 가역반응 값은 Wonatech (WSC3000)를 사용하여 얻었다. Li-MnO<sub>2</sub> 정극활물질 박막의 실험시스템은 LiMnO<sub>2</sub> /1M PC LiClO<sub>4</sub>/Li Cell의 XRD/SEM, 충방전량과 CV 및 기공도 측정입자 분석과정의 흐름도는 Fig. 2-3과 같다. 제조되어진 실험박막 Li-MnO<sub>2</sub>는 글로브박스 안의 알곤 분위기 속에서 충방전 및 순환전류전압 Cell을 만들고 전압범위는 2.2V~4.3V, 전류밀도

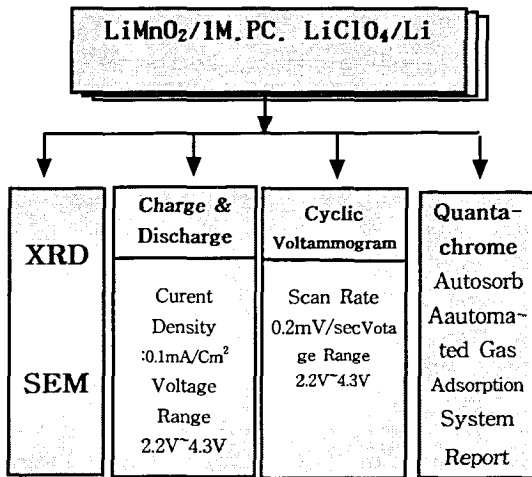


그림 2.3. XRD/SEM, 충방전, 순환전류전압 특성과 기공도의 측정 흐름도.

Fig. 2.3. Flow chart of test measurement of XRD/SEM, charge/discharge, cyclic voltammetry & pore size measurement.

0.1mAh/g, 주사속도 0.2mV/cm<sup>2</sup> OCV는 ±를 연결한 후 약 30분 뒤에 체크한 값으로 실험이 진행되도록 충방전 조건파일과 순환전류전압 조건파일의 파라미터를 설정하였다.

### 3.3 LiMnO<sub>2</sub>의 SEM 사진

SEM측정은 히타치 FE-SEM(S-4700)으로 가속전압 5KV로 샘플과 Prove 사이 간격을 12.2 mm 하여서 Scale은 200 μm, 그리고 JSM-5400의 SEM 측정기로는 가속전압 20KV로 Scale을 5 μm, 10 μm 파미터로 설정하여 LiMnO<sub>2</sub>박막을 측정하였다.[4]

### 3.4 LiMnO<sub>2</sub> 박막의 ICP 및 기공도

ICP(Atomic Emission Spectrometer)실험은 LiMnO<sub>2</sub> 활물질을 800℃에서 태워서 잔존물을 질산+염산을 3 : 1의 비의 용액에 녹여서 Li와 Mn의 농도비율을 처리한 것으로 Li의 원소의 파장은 670.784[nm], Mn의 파장은 257.610[nm]의 파라미터 설정으로 Perkin Elmer사 OPTIM- A 4300 DV를 사용하여 분석하였다. 액체질소온도에서 질소의 흡착-탈착에 기인된 등온선 이용으로 LiMnO<sub>2</sub> 박막

을 구성하고 있는 입자의 기공도 측정 실험장비는 Quantachrome Autosorb Automaed Gas Adsorption System Reporter ASORB2PC Version 1.05을 사용하였다.

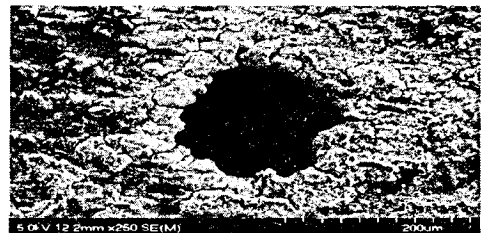
## 4. 결과 및 평가

### 4.1 결과

#### 4.1.1 LiMnO<sub>2</sub> 주사 전자 현미경 분석

Fig. 4-1, 4-2.에서 보여준 SEM 사진은 박막 제조시 입자의 크기, 점도와 포일과 이적과의 접촉부 분이며, 물 프레스의 역할은 LiMnO<sub>2</sub> 불량박막에 나타난 아주 작은 기포들의 발생을 상징하였다. 결과적으로 박막의 합결은 이적의 점도, 밀링, 열처리 과정과 압착에 의해서 비정질 다결정 단결정중 단결정에 가까운 정극 활물질 LiMnO<sub>2</sub>의 박막질이 성장되어짐을 암시하였다.

Fig. 4-2는 양호한 실험박막인 정극 활물질 LiMnO<sub>2</sub> 박막의 SEM 사진이다.[4]



5.0KV 12.2mm x250SEM (200 μm)

그림 4.1. SEM에 의한 불량 LiMnO<sub>2</sub> 박막의 공극 현상.

Fig. 4.1. Air boll phenomenon of wrong thin film LiMnO<sub>2</sub> with SEM.



20KV x10000

그림 4.2. 450℃, 925℃에서 열처리된 LiMnO<sub>2</sub> 박막 SEM.

Fig. 4.2 SEM of testing thin film of LiMnO<sub>2</sub> to be treated heating at 450℃ & 925℃.

#### 4.1.2 LiMnO<sub>2</sub>/1M PC LiClO<sub>4</sub>/Li Cell의

##### 순환전류전압 특성

Fig. 4-3은 1M PC LiClO<sub>4</sub>를 Li<sup>+</sup> 이온이 투입/탈리될 때 액체 전해질로 이용하여 전기화학적 반응을 전지 에너지로 이용하는 순환전류전압특성을 나타내었다. 충전할 때에 활물질 LiMnO<sub>2</sub>의 산화피크는 Li<sup>+</sup> 이온이 탈리되기 시작되어 3.3V, 4.3V에서 발생하였으며, 역으로 Li<sup>+</sup> 이온의 환원피크는 2.5V 및 3.85V에서 나타났다. 주극인 정극 활물질 LiMnO<sub>2</sub>가 액체 전해질을 이용한 리튬 포일 참조극 사이에 전기화학적반응에 의한 전지 에너지를 생성하는 화학식은 다음과 같다.

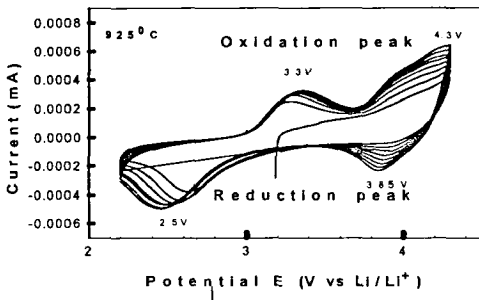
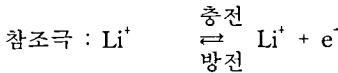
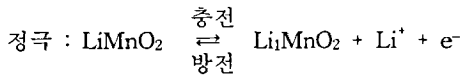


그림 4.3. LiMnO<sub>2</sub> cell의 순환전류전압 특성  
Fig. 4.3. Cyclic voltammogram of LiMnO<sub>2</sub> cell (Ar flow at 100cc/min)

#### 4.1.3 LiMnO<sub>2</sub>의 X-선 회절분석

Fig. 4-4는 450°C에서 5시간, 925°C에서 12시간을 5°C/min, 1°C/min으로 열처리하여 제조된 LiMnO<sub>2</sub> 정극 활물질의 박막과 분말의 결정구조의 X-선 회절 분석결과는 JCPDS card의 표준 X-선 회절피크의 위치와 비교할 때 거의 일치하였다. 925°C 5°C/min으로 열처리된 LiMnO<sub>2</sub> 샘플의 박막 중에서도 24°C, 38°C, 61°C 부근에서는 피크의 크기, 또는 피크가 없거나 어떤 피크가 나타나는 차이가 발견되었다.[5]

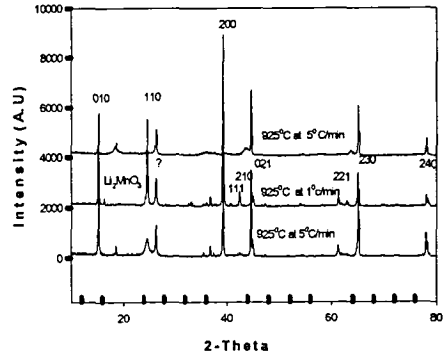


그림 4.4. 925°C에서 LiMnO<sub>2</sub>의 X-Ray 열처리 패턴. (Ar flow 100cc/min)

Fig. 4.4. X-ray heating patterns of at 925°C. (Ar flow 100cc/min)

#### 4.1.4 정극 활물질의 충방전 특성

Fig. 4-5는 925°C에서 합결로 제조된 정극 활물질 LiMnO<sub>2</sub> Cell의 충방전 실험결과와 초기 방전용량은 약 72mAh/g 정도에서 사이클이 진행할 수록 증가하여 9°C 근방에서 86mAh/g이었고 사이클이 진행할 수록 방전용량은 감소하였으나 100mAh/g 이상으로 증가하리라 예상된다. 충방전이 시작에서 중단되었던 Cell를 재 실시하였기 때문이다. Fig. 4-5, 4-6, 4-7의 결과로 Fig. 4-8의 에너지효율을 보였다.[6,7]

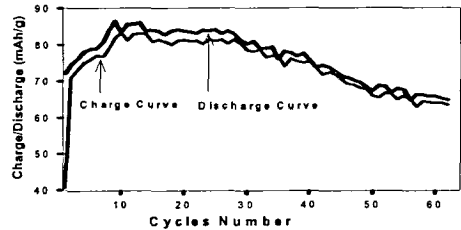


그림 4.5. 충방전용량.

Fig. 4.5. Capacity of charge & discharge.

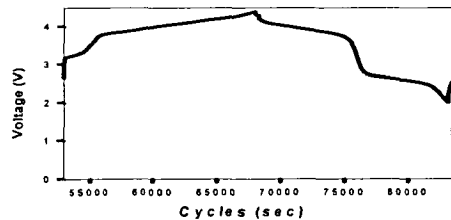


그림 4.6 충방전전압.

Fig. 4.6. Voltage of charge & discharge.

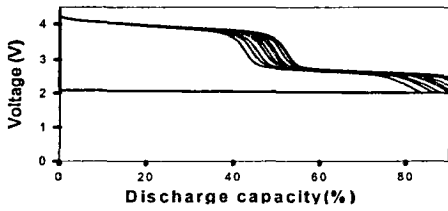


그림 4.7. 방전용량.  
Fig. 4.7. Discharge capacity.

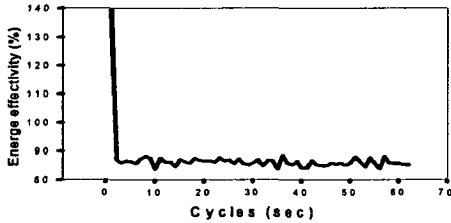


그림 4.8. 에너지 효율.  
Fig. 4.8. Energy efficiency.

#### 4.1.5 ICP 및 기공도 측정 분석

합결된 박막의 특성을 높이기 위한 것으로 측량된 시작물질  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  4.616g와  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  7.8- 935g량을 혼합하여 고상법으로 합결된 물질의 분석결과는 Li이 96.9[PPM]이며, Mn은 837[PP-M] (Parts per million)농도비로 분석 되었다.

이 결과는 초기에 측량된 양으로 합결된 활물질  $\text{LiMnO}_2$  박막의 물리적 양이 변화되었는가를 분석하기 위한 박막질의 평가이다.  $\text{LiMnO}_2$  분말 기공도 결과는 Isotherm, Absorption & Desorption pore size distribution 데이터만 그래프로 표시하여 분석하였다.  $\text{LiMnO}_2$ 의 박막을 제조하기 위해서 분말 입자의 크기가 박막에 미치는 영향을 알기 위한 기공크기와 입자의 관계를 분석하기 위한 것으로 데이터 값에 의한 등온선(Isotherm)은 0.0609~0.9945 값들로 P/P0의 입력에서 질소가스가 흡착할 때 기공이 가스를 흡수한 체적[Volume cc/g STP] 0.283~3.728값들이 만든 Fig. 4-6 그래프 1과 그리고 진공중에서 0.9400~0.0869의 데이값들은 질소가스가 기공으로부터 탈착 할 때의 체적[Volume cc/g STP]를 그래프 2로 나타내었다. 기공의 종류는 Micro :20Å 이하, Meso:20Å~500Å, Macro:500Å 이상 종류로 나누며, 기공의 직경은 650Å 보다 커지면은 기공으로 볼 수 없는 것이 이론적인 배경에 기인될

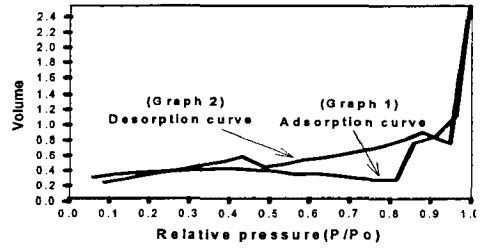


그림 4.6.  $\text{LiMnO}_2$  박막분말 입자의 등온선.  
Fig. 4.6. Isotherm of powder particles of  $\text{LiMnO}_2$  thin film.

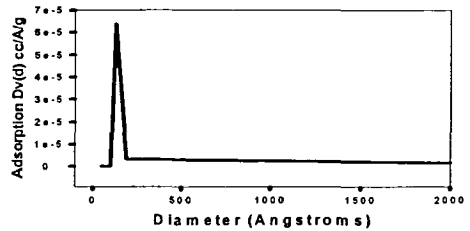


그림 4.7  $\text{LiMnO}_2$  분말 흡착기공 크기분포의 미분체적.  
Fig. 4.7. Dv volume of adsorption pore size distribution of  $\text{LiMnO}_2$  powder.

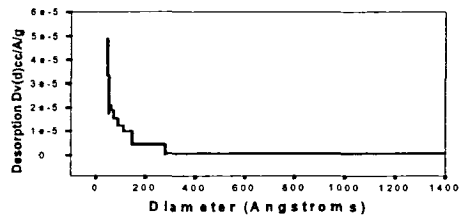


그림 4.8  $\text{LiMnO}_2$  분말 탈착기공 크기분포의 미분영역.  
Fig. 4.8. DV area of desorption pore size distribution of  $\text{LiMnO}_2$  powder.

때 흡착/탈착기공 크기의 분포는 Fig. 4-7, 4-8의 그래프에서 나타내듯이 기공의 직경[Å]에 대한 미분체적[cc/g]의 값에 따라서 박막에 미치는 영향을 분석할 때 정극 활물질  $\text{LiMnO}_2$  박막 분말 입자의 평균기공직경은  $1.323\text{E}+02\text{Å}$ 이며, 밝혀진 이론에 근거한다면 이 값은 아주 미세한 분말로 제조된  $\text{LiMnO}_2$  박막이라 사료된다.[8]

#### 4.2 평가

1. 본 논문에서 정극 활물질  $\text{LiMnO}_2$  박막을 제조하기 위해서는 분말의 입자가 최소한의 직경이

- 3 $\mu$ m이하가 되도록 밀링을 하여야 충방전 및 CV 전기화학적 반응특성을 양호하게 하여 고용량이 얻어짐을 예시하였다.
2. 측정된 분말로 만들어진 이적의 점도 및 알미늄 포일위에 도포할 때 알미늄과 제조된 이적 사이에 공극이 형성되지 않고 접착이 잘 되도록 알미늄을 유리판에 부착하고, 90 $^{\circ}$ C 오븐건조가 끝나서 냉각 및 롤 프레스 과정과, 스리팅하여 110 $^{\circ}$ C 진공건조과정에서 상온으로 냉각시키는 과정이 중요하다. 그 밖의 실험 데이터들은 XRD 그래프에서 2개의 그래프가 925 $^{\circ}$ C 5 $^{\circ}$ C/min의 같은 조건에서 35 $^{\circ}$ C와 38 $^{\circ}$ C 범위의 차이는 실험 중 잘못이 아닌가 사료된다.
  3. ICP 및 Porosity 측정은 입자들의 성분 및 금속 물질의 농도분석과 평균직경크기를 분석하는 것으로 3 $\mu$ m이하의 미세한 입자의 준비단계와 더불어 LiMnO<sub>2</sub> 박막 제조는 전기 화학적 특성을 개선하는 길을 제시해 준다.

## 5. 결론

1. 방전용량이 적을 때 제조된 LiMnO<sub>2</sub> 박막을 액체 전해질에서 제거하여 실온에서 건조시켜 LiMnO<sub>2</sub> 박막질의 평가법을 제시하였다.
2. 제조된 정극 활물질 LiMnO<sub>2</sub> 박막은 박막질 평가를 위한 ICP 및 기공도 측정결과 박막의 금속성분 Li 농도비가 파장 670.784[nm]에서 96.9[ppm]이며, Mn의 농도비가 파장 257[nm]에서 257.610[ppm]이었으며, 박막 LiMnO<sub>2</sub>의 분석된 분말의 평균기공직경은 Porosity분석으로 1.323E+02Å로 아주 미세한 입도임이 증명되었다. 리튬이온 2차전지의 LiMnO<sub>2</sub> 박막질의 평가는 전기화학적 특성을 개선시키는데 일익을 담당한다 하겠다.

## 참고 문헌

- [1] 정인성, “금속양이온 치환에 따른 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 정극 활물질의 전기화학적 특성에 관한 연구”, 박사학위논문, 2001.8.
- [2] 조연재, 김종욱, 구할분, “리튬포리머 전지용 LiMnO<sub>2</sub>의 합성조건에 따른 충방전 특성”, 한국전기전자재료학회 추계대회 논문집, Vol. 14,

No. 1, pp.541~544 2001.

- [3] Seung-Taek Myung, Shinichi Komaba, Naoaki, “Orthorhombic LiMnO<sub>2</sub> as High Capacity Catgode for Lithium-Ion Battery by Hydrother mal Route at 170 $^{\circ}$ C”, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Iwate University, October 20. 2000. CL-000-957.
- [4] Seung-Taek Myung, Shinichi Komaba, NaoakiKumagai, “HYDROTHERMAL STNTHESIS OF ORTHORHOMBIC LiMnO<sub>2</sub> AND ITS ELETROCHEMICAL PROPERTIES”, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Iwate University, A-PO-39.
- [5] Seung-Taek Myung, Shinichi Komaba, Naoak, “Synthesis of Orthorhombic LiMnO<sub>2</sub> as a High Capacity Cathode for Li-Ion battery by Emulsion Drying Method”, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Iwate University, March. 30. 2001 ; CL-010291.
- [6] Seung-Taek Myung, Shinichi Komaba, Naoaki Kumagai, “Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Behavior of Orthormbic LiMnO<sub>2</sub>”, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Iwate University.
- [7] Seung-Taek Myung, Shinichi Komaba, Naoaki Kumagai; “Hydrothelmal Synthesis of Orthorhombic LiCoxMn1-xO<sub>2</sub>(0 x 0.14) and Their Structural Changes during Cycling”, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Iwate University.
- [8] “QUANTACHROME CORPORATION”, AUTOSORB 1, GAS SORPTION SYSTEM.