

졸-겔법에 의한 $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ 의 합성 및 전기화학적 특성

이진식 · 이철태[†]

단국대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 7월 20일 접수, 1999년 1월 16일 채택)

Synthesis of $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ by Sol-Gel Process and its Electrochemical Properties

Jin-Sik Lee and Chul-Tae Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea
(Received July 20, 1998; accepted January 16, 1999)

요약: 출발 물질로 lithium acetate와 manganese acetate를 이용하여 졸겔법으로 결함 스피넬 구조인 $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ 를 합성하였으며, 리튬이차전지용 전극 물질로 사용하기 위한 전극 특성을 조사하였다. $\text{AA}/\text{Mn}(\text{OAc})_2$ 의 몰비를 0.2, $\text{H}_2\text{O}/\text{Mn}(\text{OAc})_2$ 에 대한 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Mn}(\text{OAc})_2$ 의 혼합 몰비를 0.4로 혼합하여 xerogel을 합성하고 이를 산소 분위기하에서 150 °C에서 12시간 동안 1차 열처리한 다음 350 °C에서 12시간 동안 2차 열처리하여 합성하였다. 2.0~3.2 V의 전위 영역에서 충·방전 실험한 결과 $\text{Li}/\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ cell은 84.23 mAh/g의 방전용량을 나타냈으며, 좋은 cycleability를 나타냈다.

Abstract: $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ having a defect structure was prepared by sol-gel process using lithium acetate and manganese acetate as starting materials, and their electrode characteristics in the lithium secondary battery was investigated. The reaction mole ratio was determined as $\text{AA}/\text{Mn}(\text{OAc})_2$ of 0.2 and $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Mn}(\text{OAc})_2$ to $\text{H}_2\text{O}/\text{Mn}(\text{OAc})_2$ of 0.4. The product was obtained through heat treatment at 350 °C for 12 hrs after 1st heat treatment at 150 °C of xerogel under oxygen atmosphere. When the charge and discharge cycles were performed between 2.0 V and 3.2 V, $\text{Li}/\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ cell showed the discharge capacity of 84.23 mAh/g and the good cycleability was obtained in the plateau region.

Key words: Sol-gel Process, $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$, Lithium Secondary Battery

1. 서론

스피넬 구조를 갖는 Li-Mn-O system의 일반적인 화학 조성식은 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1/3$)으로 합성 조건 및 방법에 따라 Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 및 Li/Mn의 비가 달라진다[1]. 이러한 Li-Mn-O system에서 양론적 화합물로는 LiMn_2O_4 , $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, LiMn_5O_8 이 있으며, 이 가운데 LiMn_2O_4 는 리튬이차전지용 정극활물질로 사용하기 위해서 많은 연구가 이루어지고 있다[2-4]. 그렇지만 LiMn_2O_4 가 MnO_2 로 상전이될 때 Jahn-Teller distortion으로 인한 구조적인 불안정이 나타나는 문제점이 발생하며, 이로 인해 전극 물질로 사용할 때 용량 감소가 나타나는 문제점이 있다. 이에 비해 리튬의 양이 많은 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 는 매우 안정한 초격자 구조를 갖고 있으므로 안정성에 있어서 이러한 문제점을 보완할 수 있을 것으로 생각된다[5]. P. Endres 등의 연구에 의하면 입방정 구조인 $\text{Li}[\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x]\text{O}_4$ 에서 x가 0에서 1/3로 증가됨에 따라 격자 상수가 감소하고 이는 LiMn_2O_4 와 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 의 격자 상수가 8.25 Å에서 8.17 Å으로 감소된 것을 알 수 있었으며, 이로 인해 Li-Mn-O의 결합력의 증가로 인한 구조적 안정성을 확인할 수 있었다[6]. 그러나 이러한 초격자 구조의 $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ 에 대한 연구는 T. Takada 등이 Lithium acetate와 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 를 산소 분위기 하에서 400~900 °C에서 1~3일간 소성하여 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 를 합성해서 결정 구조를 조사한 것 외에 다른 연구는 아직 이루어지지 않고 있으며[7], 소성법으로

합성한 경우도 합성 온도가 높으므로 결정성은 향상되지만 높은 합성 온도 때문에 $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ 의 생성 직후 산소가 빠져나가서 산소 결함이 발생되고 이로 인해 Mn의 산화수가 +4 이하로 감소됨으로 비양론적인 화합물이 얻어지기 쉽다는 단점이 있었다[8]. 또한 이러한 산소 결함은 소성 온도가 높을수록 증가되므로 양론적인 $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ 를 합성하기 위해서는 500 °C 이하에서 합성하는 것이 적합하지만 이에 대한 적절한 합성 방법에 대한 연구는 아직 이루어지지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 초격자 구조의 $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ 을 저온에서 합성하기 용이한 액상법인 졸겔법을 이용하여 합성하고자 하였으며, 합성된 $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ 을 리튬이차전지용 전극 활물질로 적용하여 그 특성 변화를 살펴보고자 한다.

2. 이론적 고찰

2.1. Li-Mn-O system의 상평형도

LiMn_2O_4 의 스피넬과 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 의 결함 스피넬, 그리고 Li_2MnO_3 의 암염 (rock salt) 구조를 갖는 Li-Mn-O system의 삼성분계 상평형도를 Figure 1에 나타냈다[9]. Li-Mn-O system의 스피넬 구조를 갖는 영역은 LiMn_2O_4 - $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ - $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 의 삼각형 영역이고 AB_2O_4 의 양론적인 스피넬 구조를 갖는 $\text{Li}_{1-\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_4$ 화합물 ($0 \leq \delta \leq 0.33$)은 LiMn_2O_4 ($\delta=0$)과 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ($\delta=0.33$) 선상에 위치해 있으며, 일반적인 조성식이 $\text{Li}_{1-\delta}\text{Mn}_{2-2\delta}\text{O}_4$ ($0 < \delta < 1$)인 결함 스피넬 구조는 LiMn_2O_4 와 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ 의 선상에 위치해 있다. 그리고 리튬이 들어가거나 빠져나오는 반응은 Figure 1-(b)의 점선으로 표시된 λ -

[†] 주 저자 (e-mail: chult823@ns.dankook.ac.kr)

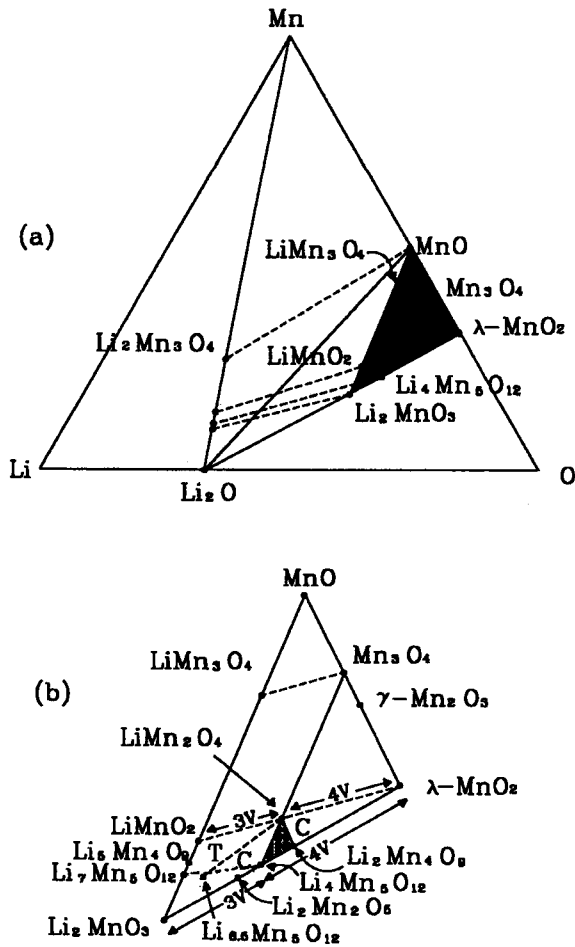


Figure 1. An isothermal slice of the ternary Li-Mn-O phase diagram at 25 °C; (b) an expanded view of the shaded region of the phase diagram in (a).

MnO_2 ($[\text{Mn}_2\text{O}_4]$)와 LiMnO_2 ($[\text{Li}_2[\text{Mn}_2\text{O}_4]]$), 그리고 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ($[\text{Li}[\text{Mn}_{1.67}\text{Li}_{0.33}]\text{O}_4]$)와 $\text{Li}_7\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ($[\text{Li}_2[\text{Mn}_{1.67}\text{Li}_{0.33}]\text{O}_4]$) 사이에서 일어나며, 스피넬 구조 내에 tetrahedral site로의 리튬 삽입은 4 V에서 일어나고 octahedral site로의 리튬 삽입은 3 V에서 일어난다. 또한 LiMn_2O_4 - λ - Mn_2O_5 - $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 의 삼각형 영역은 $\text{Fd}3\text{m}$ 의 대칭형 입방정 구조를 갖고 있는 ~4 V 영역이고 LiMnO_2 - LiMn_2O_4 - $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ - Li_2MnO_3 의 사각형 영역은 ~3 V 영역이다. 즉, LiMn_2O_4 와 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 의 선상에 위치한 양론적 스피넬인 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_2.6\text{O}_4$ 가 tetrahedral site와 octahedral site 사이에서 리튬을 갖기 때문에 4 V 전극은 리튬이 tetrahedral site로부터 빠져나오거나 들어갈 때 얻어지며, 3 V 전극은 리튬이 스피넬 구조로부터 octahedral site로 들어가거나 빠져나올 때 얻어진다. 그리고 스피넬 구조의 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2-x\text{O}_4$ 전극에서 Jahn-Teller distortion의 발생은 Mn의 원자가가 3.5 ($x=0$) 이하일 때 발생하므로 입방정 구조를 갖는 양론적인 LiMn_2O_4 - $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 선상에 있는 4 V급 전극 물질은 Jahn-Teller distortion이 발생될 수 있으며, 이로 인해 리튬이차전지용 전극 물질로 사용할 때 반복 사용에 따른 용량 감소가 나타날 수 있다. 그러나 Mn의 원자가가 +4.0인 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$)는 Jahn-Teller distortion이 발생되지 않는 안정한 구조를 유지할 수 있으므로 리튬이차전지의 실용화에 중요한 요소인 cycle life를 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

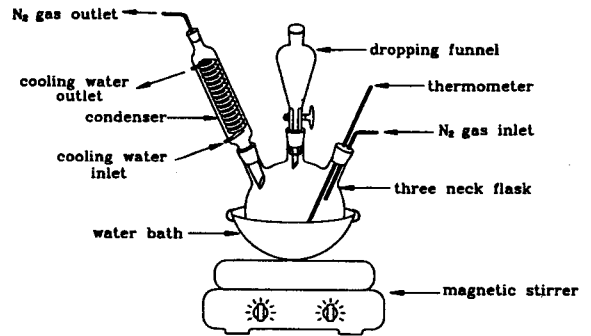
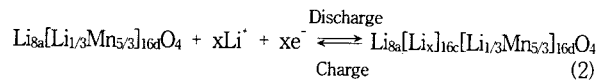
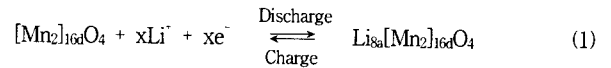


Figure 2. Experimental apparatus for preparation of $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$.

2.2. 충·방전 반응

LiMn_2O_4 의 충·방전 거동인 식 (1)에 나타난 것처럼 스피넬 구조의 골격을 이루는 8a site로 리튬 이온이 탈·삽입되는 것과 달리 $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ 는 식 (2)와 같이 $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ 구조 내의 16c site로 리튬 이온이 탈·삽입되는 거동을 갖고 있으므로 Mn의 원자가를 +4.0으로 유지할 수 있으므로 상전리로 인한 Jahn-Teller distortion이 발생되지 않는다는 장점이 있다.



또한 $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ 로 리튬 이온이 탈·삽입되는 경우 3.0 V의 방전 전위를 나타내므로 비교적 소형전지의 전원으로 사용 가능한 3.0 V급 리튬이차전지용 전극 물질로 효과적인 활용이 가능할 것이다.

3. 실험

3.1. 시 료

졸-겔법으로 $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ 를 합성하기 위한 출발 원료인 Manganese acetate (이하 $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ 로 표현)와 Lithium acetate (이하 $\text{Li}(\text{OAc})$ 로 표현)는 97%와 98% 순도의 시판용 1급 시약이며, 에탄올은 95% 순도의 1급 시약을 사용하였다. 그리고 킬레이트제로 사용된 acetylacetone (이하 AA로 표현)은 순도 99%의 1급 시약을 사용하였으며, 촉매로 사용된 암모니아수는 시판용 28%의 시판용 시약을 사용하였다.

3.2. 합성방법

원료 물질인 $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ 를 적당량의 에탄올에 용해시켜서 Figure 2에 나타난 실험 장치인 3구 플라스크에서 아르곤 분위기로 유지하면서 적당량의 AA를 넣은 후 에탄올에 일정 물비로 용해시킨 $\text{Li}(\text{OAc})$ 를 dropping funnel을 통하여 서서히 첨가하였다. 이와 같이 제조된 혼합 졸에 일정 물비의 암모니아수와 물을 첨가한 다음 60 °C의 rotary evaporator에서 xerogel을 합성하였다. 또한 합성된 xerogel을 건조기에서 80 °C로 충분히 건조시킨 후 High temperature programming muffle furnace[Thermolyne F46248CM-75, U.S.A.]에서 일정온도로 소성하여 $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ 를 합성하였으며, 얻어진 생성물을 XRD[Rigaku계, Japan]를 통하여 확인하였다.

3.3. 전기 화학적 특성실험

3.3.1. 전극의 제조

제조된 분말과 도전제로 사용된 KJ-Black, 그리고 결합제로 사용된 J6-PTFE (polytetrafluorethylene)를 각각 85:10:5의 비로 에탄올을 이용하여 습식 혼합한 다음 잘 반죽하여 paste를 만들어서 진공 건조기에서 50 °C로 충분히 건조하여 전극으로 사용하였다.

3.3.2. Cell의 조립

충·방전 실험을 위한 측정 cell은 SUS 304의 stainless steel과 Teflon을 사용하여 제작하였으며 current collector로는 Ni-mesh를 사용하였다. 그리고 기준 전극 및 상대 전극으로 Li metal foil을 사용하였으며 분리막으로는 cellgard 2500을 사용하였다. 그리고 전해질로는 유기 용매인 PC (propylene carbonate)에 1 몰의 LiClO₄를 용해시켜서 만든 고순도 유기 전해질을 사용하였다.

3.3.3. 충·방전 시험

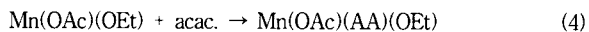
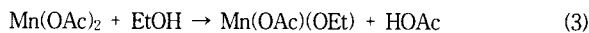
측정 cell을 충·방전 시험기에 연결하여 0.5~3.0 V의 전위 범위에서 0.3 mA와 0.5 mA의 정전류를 인가하여 전위변화를 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

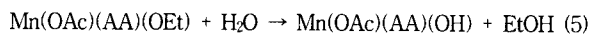
4.1. 졸겔법에 의한 Li_{4/3}Mn_{5/3}O₄의 합성

4.1.1. 합성 조건에 따른 영향

졸겔법으로 Li_{4/3}Mn_{5/3}O₄를 합성하기 위한 출발원료로 Mn(OAc)₂와 Li(OAc)를 사용하였으며, 각각 적당량의 에탄올에 용해시켜서 clear sol을 만든 다음 Mn(OAc)₂에 AA를 첨가하였다. 이 때 AA를 첨가하지 않을 경우 Li(OAc)와 Mn(OAc)₂의 반응 속도에 대한 차이에 따라 미반응 MnO₂나 Li_{1-x}Mn_{2-x}O_{4-δ} 등의 불순상이 생성될 수 있으므로 반응 속도 조절을 위한 킬레이트제로 AA를 첨가하였으며, 이 때 얻어진 반응 생성물은 (3)과 (4) 식과 같이 나타낼 수 있는 연한 갈색의 clear sol이다.



이 경우 첨가된 AA의 영향을 조사하기 위해서 Li(OAc)/Mn(OAc)₂의 몰비를 0.8로 놓고 AA의 몰비를 변화시키면서 첨가하였으며, 얻어진 생성물을 X-선 회절 분석으로 확인한 결과 AA/Mn(OAc)₂의 몰비가 0.2일 때 가장 적은 양의 불순상이 포함되었다. 그리고 이 화합물을 강하게 교반시키면서 Li(OAc)의 clear sol을 첨가한 다음 촉매로 암모니아수를 첨가하였으며, 이 경우 다음의 (5)와 (6)식의 반응에 따라 반응 생성물이 얻어졌으며, 암모니아수를 첨가할 경우 점도가 증가하였다.



그리고 AA/Mn(OAc)₂의 몰비를 0.2로 고정하고 다음 H₂O/Mn(OAc)₂에 대한 NH₄OH/Mn(OAc)₂의 혼합 몰비를 0.1~1.0으로 조절하면서 첨가량에 따른 영향을 조사한 결과 첨가된 H₂O/Mn(OAc)₂에 대한 NH₄OH/Mn(OAc)₂의 혼합 몰비가 0.4일 때 보다 적은 양의 불순상이 포함된 것을 알 수 있었다.

따라서 AA/Mn(OAc)₂의 몰비를 0.2, H₂O/Mn(OAc)₂에 대한 NH₄OH/Mn(OAc)₂의 혼합 몰비를 0.4로 하여 얻은 혼합 용액을 rotary evaporater에 넣은 후 60 °C로 유지하면서 감압하였을 경우

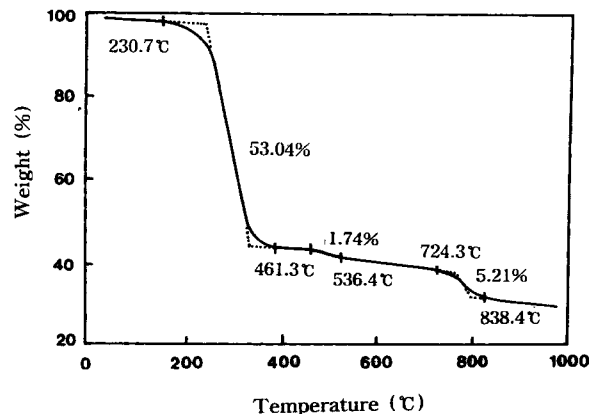
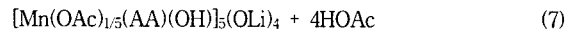
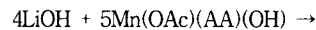


Figure 3. T.G.A. curve of product obtained by sol-gel process.

식 (7)와 같은 반응 생성물의 xerogel을 얻을 수 있었으며, 이 때 얻어진 xerogel을 건조기에서 80 °C로 충분히 건조한 후 일정한 온도에서 열처리하여 Li_{4/3}Mn_{5/3}O₄를 합성하기 위한 열처리 조건을 조사하였다.



4.1.2. Xerogel의 열처리 온도에 따른 영향

Figure 3은 졸겔법으로 합성한 xerogel의 열처리를 통해서 Li_{4/3}Mn_{5/3}O₄를 합성하기 위한 열적 거동을 살펴본 열분석 결과다. Figure 3에 나타난 것처럼 350 °C 이하에서 38%의 1차 중량 감소를 나타내고 있으며 500 °C 이하에서 약 3%의 2차 중량 감소를 나타내면서 지속적인 중량 감소를 나타내다 800 °C 부근에서 약 5%의 중량 감소를 나타내고 있다. 이러한 결과로 볼 때 졸겔법으로 합성된 xerogel 내의 NH₃와 아세트이트 및 유기 화합물의 발생이 350 °C에서 나타나면서 큰 중량 감소를 나타냈으며, 800 °C 부근에서는 Li_{4/3}Mn_{5/3}O₄의 분해로 인한 중량 감소로 사료되며, 이러한 결과를 확인하기 위하여 FT-IR을 통해 조사하였다.

Figure 4를 확인하기 위하여 800 °C까지 열처리시킨 다음 FT-IR 분석한 결과를 나타낸 것이다. 150 °C에서 12시간 열처리할 경우 저온에서 열처리한 결과 건조 시료의 표면 층에 오렌지색의 망간 산화물이 생성되었으며, 이는 Figure 4의 (a)에 나타난 것처럼 NH₃와 아세트이트 및 유기물로 인한 결과로 사료된다. 즉 3300~3800 cm⁻¹에서 NH₄⁺ 및 H₂O에 관한 peak가 나타나고 1500 cm⁻¹ 부근과 1400 cm⁻¹ 부근에서 C=C 및 -CH₃ 등의 peak가 나타나고 있는 것을 볼 수 있다[10]. 또한 200 °C에서 열처리한 경우도 이러한 peak 들이 나타나고 있으며, 이는 앞서의 열분석 결과와 일치되는 결과로 볼 수 있다.

따라서 앞서의 열분석 결과를 토대로 Li_{4/3}Mn_{5/3}O₄의 불순상으로 나타나는 망간 산화물의 생성을 방지하기 위해서 150 °C에서 12시간 동안 1차 열처리 후 350 °C에서 2차 열처리를 하였으며, 그 결과 Figure 4의 (c)에 나타난 것처럼 T.J. Richardson 등의 연구 결과에 나타난 것처럼 600~650 cm⁻¹에서 tetrahedral LiO₄가 나타나고 500~600 cm⁻¹에서 octahedral MnO₆의 peak가 나타나는 것으로 볼 때 350 °C 이상에서 열처리하는 것이 적합할 것으로 사료된다[11]. 이러한 열처리 온도 변화에 따라 변하는 결정상을 보다 자세히 알아보기 위해서 xerogel을 200~800 °C로 열처리한 상의 X-선 회절 분석 결과를 Figure 5에 나타냈다. Figure 5의 (a)에 나타난 것처럼 150 °C로 1차 열처리했을 경우 무정형에 가까운

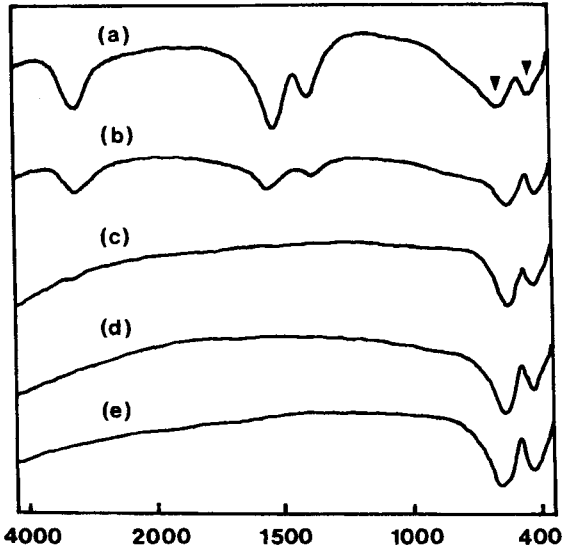


Figure 4. Infrared spectra of products obtained by sol-gel process. [(a) 150 °C, 12 hrs; (b) 200 °C, 12 hrs; (c) 350 °C, 12 hrs; (d) 500 °C, 12 hrs; (e) 800 °C, 12 hrs].

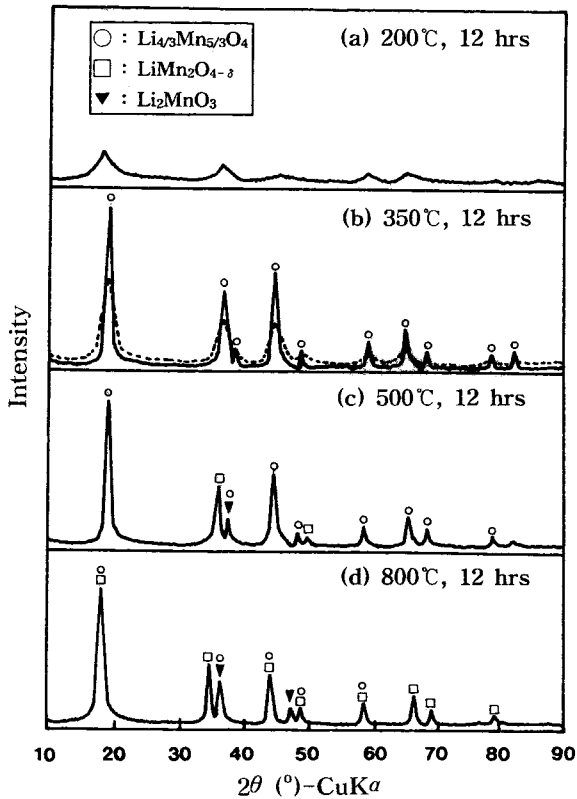


Figure 5. X-ray diffraction patterns for product obtained by heat treatment at the various temperature after heat treatment for 12 hrs at 150 °C of xerogel.

peak가 나타나고 있으나 이를 350 °C로 산소 분위기 하에서 2차 열처리할 경우 $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ 의 단독상이 나타나는 것을 알 수 있다. 그렇지만 Figure 5의 (b)에 나타난 것처럼 공기 분위기에서 350

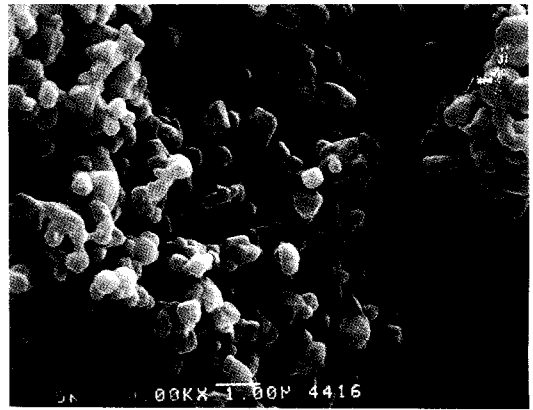


Figure 6. Scanning electron micrograph of $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ obtained by sol-gel process.

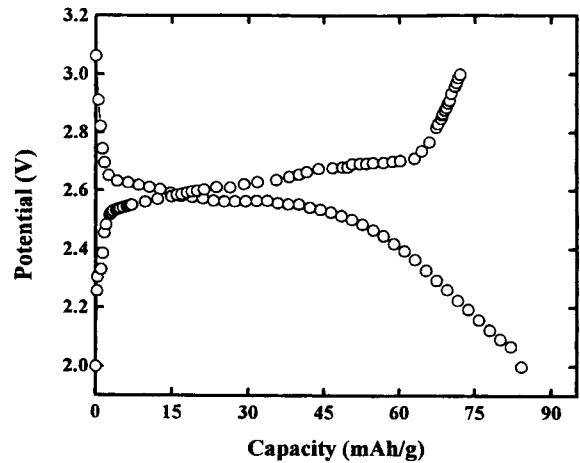
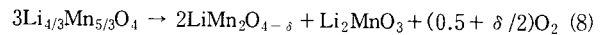


Figure 7. First charge and discharge curves of $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ electrode obtained by sol-gel process. (Current density: 0.25 mA/cm², Potential range: 2.0~3.2 V_{Li/Li}).

°C로 열처리할 경우 상대적으로 낮은 Intensity의 peak가 나타나는 것을 볼 수 있으므로 산소 분위기 하에서 열처리 온도를 높이면서 상변화를 조사하였다. Figure 5의 (c)~(d)에 나타난 것처럼 500 °C 이상에서 열처리 할 경우 $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$ 와 Li_2MnO_3 의 peak가 나타났으며, 이는 Figure 3의 TGA 결과에 나타난 것처럼 500 °C 이상에서 계속적인 중량 감소가 나타나는 것으로 볼 때 식 (8)과 같이 고온에서 일부 산소의 발생으로 $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$ 와 Li_2MnO_3 의 형태로 분해된 결과로 사료된다.



따라서 산소 분위기하에서 150 °C에서 1차 열처리 후 350 °C로 2차 열처리하여 $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ 를 합성하였으며, 그 형태를 알아보기 위한 전자현미경 사진을 Figure 6에 나타냈다. Figure 6에 나타난 것처럼 구형의 입자 형태를 나타내고 있으며, 액상법인 졸겔법으로 합성하여 약 0.5 μm 정도의 미세한 분말을 얻을 수 있었다. 이상의 조건으로 합성된 $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ 를 리튬이차전지용 전극 물질로 사용하기 위한 충·방전 특성을 조사하였다.

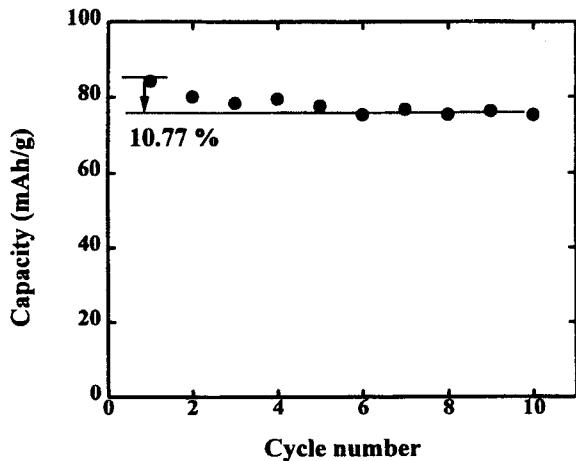


Figure 8. Discharge capacity of $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ electrode synthesized by sol-gel process. (Current density: 0.15 mA/cm^2 , Potential range: $2.0\text{--}3.2 \text{ V}_{\text{Li/Li}^+}$).

4.2. $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ 의 충·방전 특성

Figure 7은 $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ 전극과 함께 리튬 금속을 상대 전극으로 놓고 전해질로 $1\text{M LiClO}_4(\text{in PC})$ 를 사용해서 0.25 mA/cm^2 의 전류를 인가하여 얻은 충·방전 시험의 첫 번째 충·방전 곡선이다. Figure 7에 나타난 첫 번째 방전시 약 2.5 V 에서 plateau가 나타나고 있으며, 충전시에는 약 2.6 V 에서 plateau가 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 그리고 이 때의 방전 용량은 84.23 mAh/g 을 나타냈다. 또한 반복 충·방전에 의해서 얻어진 cycle 횟수에 따른 용량 변화를 나타낸 Figure 8을 보면 첫 번째 cycle에 비해 두 번째 cycle에서는 약 10.77% 의 용량 감소가 나타났으나 세 번째 cycle 이상에서는 균일한 형태의 방전 용량을 나타낸 것을 볼 때 전보 [12]의 LiMn_2O_4 의 경우에 10 cycle까지 계속적인 용량 감소로 35% 의 용량 감소가 나타난 것과 비교해 보면 $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ 이 LiMn_2O_4 에 비해 구조적인 안정성이 증가됨으로 cycle life가 향상된 것으로 사료된다. 따라서 이상의 결과로 볼 때 졸겔법으로 합성된 $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ 는 리튬이차전지용 전극 물질로 사용할 경우 3.0 V 급의 소형 전지에 대한 소재로 효과적인 사용이 가능할 것이다.

5. 결 론

초격자 구조인 $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ 를 액상법인 졸겔법으로 합성하고 이를 리튬이차전지의 전극 물질로 적용하여 전기화학적 특성을 조사하였다.

1) Manganese acetate와 Lithium acetate를 사용하여 졸겔법으로 $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ 를 합성하기 위한 합성 조건은 다음과 같다.

AA/Mn(OAc)_2 의 몰비를 0.2 , $\text{H}_2\text{O/Mn(OAc)}_2$ 에 대한 $\text{NH}_4\text{OH/Mn(OAc)}_2$ 의 혼합 몰비를 0.4 로 혼합한 다음 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 rotary evaporator에서 xerogel을 합성하고 이를 산소 분위기하에서 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 12시간 동안 1차 열처리한 다음 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 12시간 동안 2차 열처리하여 합성하였다.

2) $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ 의 전기화학적 특성: $1\text{M LiClO}_4(\text{in PC})/\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ cell을 구성하여 충·방전 실험한 결과 방전시 약 2.5 V 에서 plateau가 나타났으며, 충전시에는 약 2.6 V 에서 plateau를 나타냈다. 그리고 이 때의 방전 용량은 이론 용량의 51.8% 에 해당되는 84.23 mAh/g 을 나타냈다. 또한 첫 번째 cycle에 비해 두 번째 cycle에서는 약 10.77% 의 용량 감소가 나타났으나 세 번째 cycle 이상에서는 균일한 형태의 방전 용량을 나타냈다.

따라서 졸겔법으로 합성된 $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ 는 구조적인 안정성으로 인한 cycle life의 향상으로 3.0V 급 리튬이차전지용 전극물질로 효과적인 사용이 가능할 것이다.

감 사

본 연구는 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. M. Thackeray, A. de Kock, M. H. Rossouw, and D. Liles, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 363(1992).
2. R. J. Gummow, A. de Kock, M. M. Thackeray, *Solid State Ionics*, **69**, 59(1994).
3. A. Yamada, K. Miura, K. Hinokuma, and M. Tanaka, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2149(1995).
4. J. M. Tarascon, W. R. Mckinnon, F. Coowar, T. N. Bowmer, G. Amatucci, and D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1421(1994).
5. D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1421(1994).
6. P. Endres, B. Fuchs, S. Kemmler-Sack, K. Brandt, G. Faust-Becker, H. W. Praas, *Solid State Ionics*, **89**, 221(1996).
7. T. Takada and E. Akiba, *J. Solid State Chem.*, **130**, 74(1997).
8. Y. Gao, M. N. Richard, and J. R. Dahn, *J. Appl. Phys.*, **80**, 4141(1996).
9. Y. Gao and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1783(1996).
10. R. A. Nyquist and R. O. Kagel, "Infrared Spectra of Inorganic Compounds", Academic Press, New-York (1995).
11. T. J. Thackeray, M. F. Mansuetto, D. W. Dees and D. R. Vissers, *Mat. Res. Bull.*, **31**, 133(1996).