

The Synthesis of LiMn_2O_4 by sol-gel method and properties as electrode materials for lithium secondary battery

Jin-Sik Lee, Yong-Sung Park* and Je-Wan Woo*

Department of Chemical Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

*Department of Industrial Chemistry, Sangmyung University, Seoul 110-743, Korea

(Received February 15, 2000)

Abstract The spinel structured LiMn_2O_4 was obtained by two consecutive heat treatment on xerogel; the first heat treatment was at 150°C and the second at 350°C was obtained by sol-gel process using an aqueous solution of lithium hydroxide and manganese acetate. The synthesized LiMn_2O_4 by the sol-gel process showed a discharge capacity of 88~56 mAh/g after 15 cycles in $\text{Li}/1\text{M LiClO}_4(\text{in PC})/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ at a current density of $0.25 \text{ mA}/\text{cm}^2$ and the voltage ranged 3.5 V to 4.3 V. For the second heat treatment above 350°C , Mn_2O_3 was formed as a by-product during the synthesis of LiMn_2O_4 . The heat treatment at 500°C , for example, showed a lower discharge capacity, 81~47 mAh/g, after the 15 charge/discharge cycles. The lower capacity was due to the increment of Mn^{3+} ion and this phenomenon was in agreement with the Jahn-Teller distortion.

Sol-Gel 법에 의한 LiMn_2O_4 의 합성 및 리튬이차전지용 전극물질로의 특성

이진식, 박용성*, 우제완*

단국대학교 화학공학과, 서울, 140-714

*상명대학교, 공업화학과, 서울, 110-743

(2000년 2월 15일 접수)

요약 스피넬형의 LiMn_2O_4 는 출발물질로 LiOH 와 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 졸-겔법으로 합성한 xerogel을 150°C 로 1차 열처리한 후 350°C 로 2차 열처리하여 합성하였다. 그러나 350°C 이상으로 열처리할 경우 Mn_2O_3 가 생겼으며, 이로 인해서 $\text{Li}/1\text{M LiClO}_4(\text{in PC})/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ cell을 구성하여 $0.25 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 충·방전 실험을 한 결과 350°C 에서 열처리한 것은 15 cycle 후에 88 mAh/g에서 56 mAh/g으로 35.7%의 용량감소가 나타났으나 500°C 에서 열처리한 것은 89 mAh/g에서 51 mAh/g으로 42.5%의 용량감소가 나타났으며 이는 Mn^{3+} 의 증가로 인한 Jahn-Teller distortion의 결과로 볼 수 있다.

1. 서론

전자산업의 발달로 전자기기가 소형화, 경량화 그리고 휴대용화되면서 전력원으로 높은 에너지밀도의 효율성 있는 이차전지에 대한 필요성이 높아지고 있다[1-2]. 이러한 요건을 충족할 수 있는 전지로는 기존의 납축전지나 Ni-Cd, Ni-MH 전지보다 높은 에너지 밀도를 갖고 있는 리튬이차전지로 이에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다[3-4]. 그러나 리튬이차전지는 정극활물질에 따라 작업전위 및 에너지 밀도가 변하기 때문에 보다 고용량과 고효율의 리튬이차전지의 개발을 위해서는 정극활물질의 개발이 필수적이다. 이러한 정극활물질 가운데 스피넬상의 LiMn_2O_4 는 자원이 풍부하고 값이 싸며, 독성이 없고 4 V의 높은 작업전위를 갖

는 공간을 사용하기 때문에 효율적인 사용이 가능하지만 합성하는 방법에 따라 그 특성이 달라지므로 합성방법의 선택에 따른 합성조건에 결정은 매우 중요하다[5]. 이의 합성방법 가운데 소성법은 합성 공정이 비교적 간단해서 경제적이란 장점이 있으나 입도 조절이 어렵고 고온에서 합성해야 하며 리튬이차전지용 정극 물질로 사용할 경우 낮은 비표면적으로 인해서 용량이 감소되는 단점이 있다[6]. 그러나 액상법의 하나인 졸겔법을 사용할 경우 균일한 형태의 미세한 분말을 얻기가 용이하고 400°C 이하의 저온에서 합성할 수 있으며, 소성온도에 따른 입자크기의 조절이 가능하다는 장점이 있다[7]. 또한 졸상태로 전극의 기질(current collector)에 직접 얇게 코팅해서 사용할 수 있으며, 여러 가지 형태로 성형이 가능하므로 부수적인 비

용의 절감을 가져올 수 있다.

따라서 본 연구에서는 소성법에 의해 합성할 경우보다 균일하고 미세한 크기의 분말합성이 가능한 졸겔법을 이용하여 LiMn_2O_4 를 합성하고 이를 리튬이차전지용 정극활물질로 사용하여 그 특성을 확인하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 합성방법

졸겔법으로 합성하기 위한 합성시료인 manganese(II) acetate tetrahydrate($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)와 lithium hydroxide(LiOH)는 Junsei 제 시판용 1급 시약을 사용하였으며, 이들 시료 중 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 강하게 교반시키면서 LiOH 용액을 Li/Mn의 몰비가 0.5가 되도록 첨가해서 졸상태의 혼합용액을 만들고 암모니아수를 적당량 첨가하면서 30분간 교반하여 gelatin 상태를 만들었다. 그리고 교반 후 1~2시간 정도 정치시킨 후 rotary evaporator를 이용해서 건조된 xerogel을 합성하였으며, 이를 150°C에서 1차 열처리한 후 350°C~500°C로 2차 열처리하고 이를 XRD와 입도분석을 통하여 확인하였다.

2.2. 전기 화학적 특성 실험

제조된 LiMn_2O_4 와 KJ-Black 그리고 J6-PTEF(polytetrafluorethylene)를 85:10:5의 비율로 혼합해서 paste를 만들고 진공 건조기에서 50°C로 충분히 건조하여 정극으로 사용하였으며, 부극으로 리튬금속(99.99%) foil을 사용하고 전해질로 1 M LiClO_4 (in PC)를 사용하여 전기화학적 특성실험을 하였다.

이를 위해 Potentiostat/Galvanostat(EG&G model 273 A)에 측정용 cell을 연결해서 5 mV/sec의 scan rate로 3.0 V~4.3 V까지 각각 1~50회 반복 측정하는 CV(cyclic voltammogram)를 측정하였다. 그리고 충·방전 시험은 측정용 cell을 dry box 내에 설치하고 이를 충·방전 시험기에 연결해서 3.5 V~4.3 V의 전위 범위에서 일정한 정전류를 인가한 후 전위 변화를 multi recorder(DPR-500)를 통하여 기록하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 졸겔법에 의한 LiMn_2O_4 의 합성

졸겔법으로 LiMn_2O_4 를 합성하기 위한 출발 시약으로 lithium hydroxide [LiOH]와 manganese(II) acetate tetra-

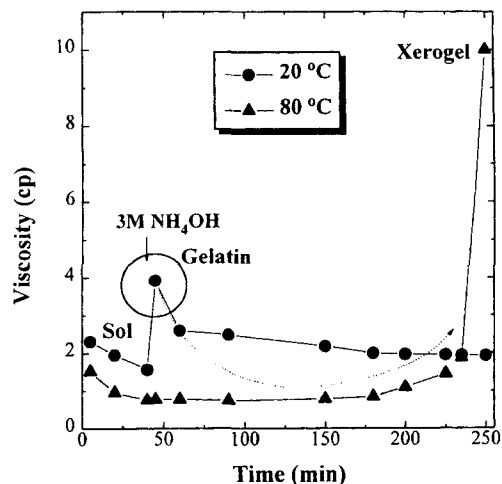
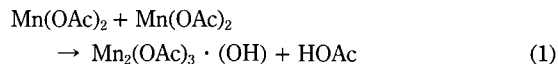
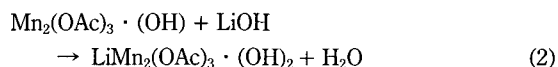


Fig. 1. Temporal changes in solution viscosity for base-catalyzed NH_4OH .

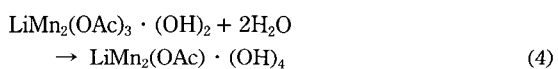
hydrate[$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]를 사용하여 Li/Mn의 몰비를 0.5에 해당되는 양을 분취하고 이를 각각 물에 용해한 후 500 ml의 비이커에서 교반하였다. Fig. 1은 이 혼합용액의 시간에 따른 점성의 변화를 나타낸 것이다. LiOH와 $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 혼합하게 되면 식(2)에 나타난 것처럼 졸상태의 $\text{LiMn}_2(\text{OAc})_3 \cdot (\text{OH})_2$ 이 생기게 되며, 점도가 20°C에서 2.2 cp를 나타내게 된다.



여기서, OAc는 acetate group인 $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ 이다.



이 LiOH와 $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 혼합용액에 3 M의 NH_4OH 를 교반시키면서 첨가하면 점성이 4 cp의 gelatin으로 이루어진 침전물이 순간적으로 얻어지게 되며, 이는 식(3)과 같이 에스테르 화합물이 촉매 역할을 하는 암모니아와 에스테르화 반응에 의해서 산아미드(acid amide)가 생성되면서 식(3)의 졸상태의 $\text{LiMn}_2(\text{OAc})_3 \cdot (\text{OH})_2$ 와 식(3)의 $2\text{H}_2\text{O}$ 가 치환반응하여 식(4)와 같이 $\text{LiMn}_2(\text{OAc}) \cdot (\text{OH})_4$ 가 생성되며, 이로 인해서 식(3)과 식(4)의 반응이 동시에 일어나면서 순간적으로 gelatin을 형성하게 되는 것으로 사료된다.



이러한 gelatin과 같은 침전물은 Fig. 1에 나타난 것처럼 20°C 에서는 3 cp의 점도를 갖는 용액상태로 계속 유지된다. 그리고 24시간 이상 계속 방치할 경우 상분리가 일어나며, 상층액은 무색이 되고 하층액은 gelatin과 같은 침전물로 남게 된다. 이 때 상층액 중에는 미량의 리튬이온이 존재하게되고 이를 150°C 이상에서 건조시키게 되면 xerogel이 형성되서 미반응 Li^+ 이온으로 인해서 식(1)의 $\text{Mn}_2(\text{OAc})_3 \cdot (\text{OH})$ 에서 Mn_2O_3 가 생성되게 된다.

따라서 이러한 Mn_2O_3 가 생기지 않게 하기 위해서 rotary evaporator에 혼합용액을 넣은 후 85°C 의 온도로 유지하면서 감압 하에서 xerogel을 형성하였다. 그리고 85°C 의 진공 건조기에서 24시간 건조한 후 150°C 이상에서 열처리할 경우 황색의 합성 시료 중의 NH_3 을 비롯한 아세트이트계의 유기물이 증발되면서 상층부와 하층부가 진한 갈색과 검은색으로 분리되어 나타나므로 이러한 현상이 일어나지 않는 150°C 에서 12시간 동안 1차 열처리를 하였다. 그리고 1차 열처리 후 이를 $200^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 로 2차 열처리 하였다.

3.1.1. 졸겔법에 의해 합성된 반응 생성물의 열분석

Fig. 2는 졸겔법으로 합성한 후 반응생성물의 열적거동을 알아보기 위하여 150°C 에서 12시간 동안 1차 열처리한 시료의 열분석 결과다. Fig. 2에 나타난 것처럼 350°C 이하에서 44.9%의 1차 중량 감소가 일어나는 것을 볼 수 있으며, 790°C 부근에서 4.24%의 2차 중량 감소가 일어나는 것을 볼 수 있다. 이는 350°C 이하에서 금속 아세테이트나 NH_4^+ 그리고 수분의 증발로 인한 중량 감소 곡선이며, 790°C 부근에서 나타나는 2차 중량 감소 곡선은 고온에서 반응 생성물의 분해로 인한 중량 감소 곡선으로 사료되며, 이러한 현상을 자세히 알아보기 위해 FT-IR과 XRD 분석을 통해서 살펴보았다.

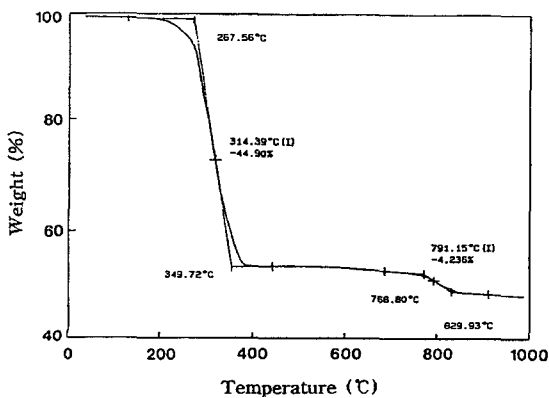


Fig. 2. T.G.A curve of a product obtained after first heat treatment for 12 hrs at 150°C .

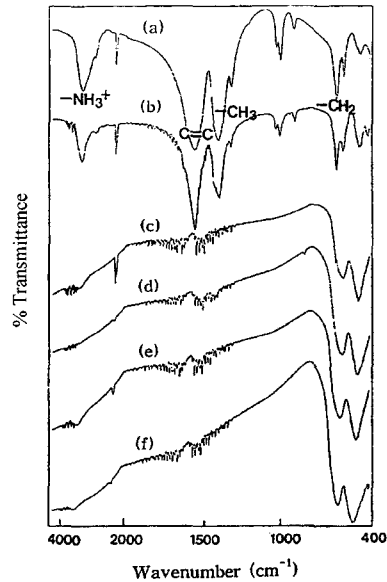


Fig. 3. Infrared spectra of the products synthesized by sol-gel process at various time and temperatures (a) 150°C , 12 hrs, (b) 200°C , 24 hrs, (c) 350°C , 24 hrs, (d) 400°C , 24 hrs, (e) 500°C , 24 hrs, (f) 600°C , 24 hrs.

3.1.2. 반응 생성물의 열처리 온도에 따른 FT-IR 분석

Fig. 3은 LiMn_2O_4 를 합성하기 위한 열처리 온도를 알아보기 위하여 여러 가지 온도에서 열처리하여 얻어진 생성물의 FT-IR spectra의 결과다. Fig. 3에 나타난 것처럼 150°C , 12시간 동안 1차 열처리한 (a)의 경우 출발 물질로 사용한 금속 아세테이트 중의 $\text{C}=\text{C}$ 가 1520 cm^{-1} 부근에서 신축진동(stretching vibration)을 그리고 $700 \sim 800\text{ cm}^{-1}$, $1300 \sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ 의 굽힘 진동을 나타내고 있으며, NH_4^+ 의 peak가 $3300 \sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 peak는 200°C 까지 다소 줄어들기는 하나 그대로 존재하고 있으나 350°C 이상에서는 존재하지 않는 것을 볼 수 있다.

따라서 금속 아세테이트가 첨가된 NH_4OH 는 350°C 이하에서 제거되는 것을 알 수 있다. 또한 350°C 이상에서 진동에 의해서 619 cm^{-1} 과 526 cm^{-1} 에서 LiMn_2O_4 의 ν_1 과 ν_2 에 해당하는 두 개의 peak가 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 것은 T.J. Richardson 등과 P. Endres 등 [8, 9]의 연구결과에서 알 수 있듯이 tetrahedral LiO_4 가 $600 \sim 650\text{ cm}^{-1}$ 이고 octahedral MnO_6 가 $500 \sim 600\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나기 때문에 두 개의 peak로 나타나게 되며, spinel 구조 내의 전이금속이온에 대한 영향이 리튬금속이온에 대한 영향보다 크므로 octahedral MnO_6 가 나타나는 526 cm^{-1} 의 peak가 tetrahedral LiO_4 가 나타나는 619 cm^{-1} 보다 크게 나타나는 것을 볼 수 있다.

따라서 IR spectra 분석결과 LiMn_2O_4 의 특성 peak인 두 개의 peak가 350°C 이상에서 나타나는 것을 알 수 있다.

3.1.3. 졸겔법에 의해 합성된 반응 생성물의 X선 회절 분석

Fig. 4는 졸겔법으로 합성할 경우 열처리 전과 150°C 에서 12시간 동안 1차 열처리한 후에 여러 가지 온도에서 2차 열처리한 반응생성물을 확인하기 위한 X선 회절분석결과다. Fig. 4에 나타난 것처럼 열처리하기 전에는 거의 무정형을 나타내고 있으나 150°C 에서 1차 열처리한 다음 200°C 에서 열처리할 경우 LiMn_2O_4 와 LiMnO_2 가 함께 나타나고 있는 것을 볼 수 있으며, 350°C 에서는 LiMn_2O_4 의 단독상에 대한 회절선이 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 또한 400°C 와 500°C 에서는 LiMn_2O_4 와 함께 Mn_2O_3 가 나타나고 있으며, 850°C 에서는 LiMn_2O_4 와 Li_2MnO_3 가 함께 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 이와 같이 850°C 에서 Li_2MnO_3 의 회절선이 나타나고 있는 것은 앞서의 Fig. 2에서 $790^\circ\text{C}\sim 830^\circ\text{C}$ 까지 약 3.3%의 중량감소 곡선이 나타나는 것과 관계가 있으며, 이는 $790^\circ\text{C}\sim 830^\circ\text{C}$ 에서 O_2 의 일부가 발생하면서 안정한 암염형(rock salt phase)의 Li_2MnO_3 로 전이되는 결과로 사료된다.

따라서 이러한 결과는 식(5)와 같이 나타날 수 있으며, 이는 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 와 $\gamma\text{-MnO}_2$ 를 사용하여 온도 변화에 따른 영향을 살펴본 M.M. Thackeray의 연구에 나타난 것처럼 $780^\circ\text{C}\sim 950^\circ\text{C}$ 에서 안정한 Li_2MnO_3 이 나타나는 경향으로 볼 수 있다[10].

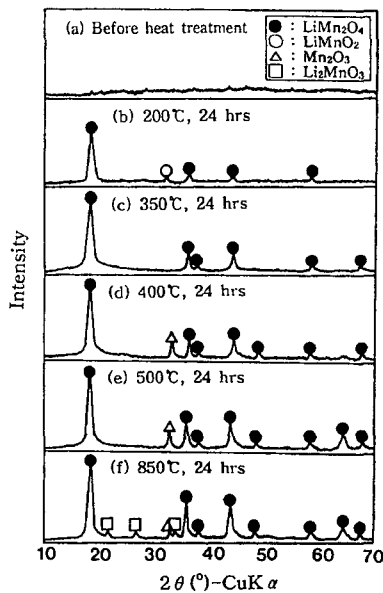
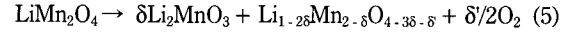
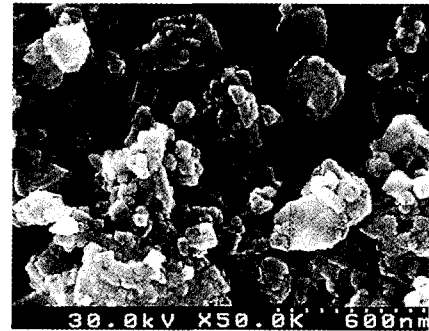


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the products obtained by heat treatment at various temperatures before and after the first heat treatment.



그리고 Fig. 4에서 350°C 에서 24시간 동안 2차 열처리 하여 얻은 생성물의 경우 소성법에서 나타난 결과보다 상대 강도는 다소 낮으나 LiMn_2O_4 만의 회절선이 나타나고 있는 것을 볼 수 있다.

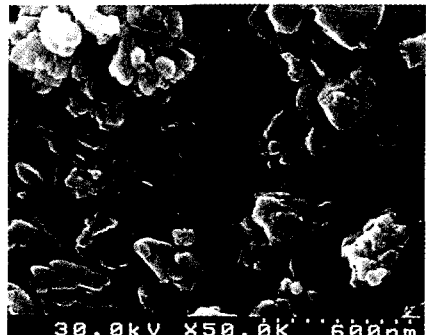
따라서 이상의 FT-IR과 X선 회절분석 결과를 종합해 볼 때 졸겔법으로 합성할 경우 150°C 에서 12시간 동안 1차 열처리한 후 350°C 에서 24시간 동안 2차 열처리하여 합성할 경우 LiMn_2O_4 의 단독상을 얻을 수 있다.



(a) 350°C



(b) 400°C



(c) 500°C

Fig. 5. Scanning electron micrographs of products obtained at various temperature condition after 1st heat treatment by sol-gel process.

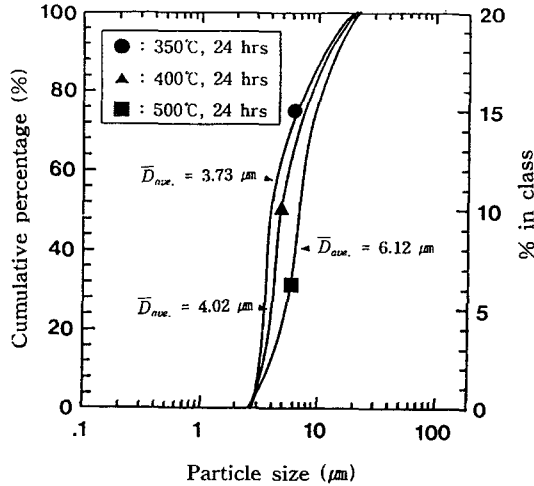


Fig. 6. Particle size distributions of the products obtained at 350°C, 400°C and 500°C after the first heat treatment for product synthesized by sol-gel process.

3.1.4. 졸겔법에 의해 합성된 반응 생성물의 형태 및 입도 분석

Fig. 5는 졸겔법으로 합성한 후 150°C에서 12시간 동안 1차 열처리한 후 350°C~500°C로 2차 열처리 온도를 달리하여 얻은 반응생성물의 전자현미경 사진이다. Fig. 5에서 볼 수 있는 것처럼 350°C~500°C로 2차 열처리 하였을 경우 입자의 크기가 200~400 nm로 매우 작고 균일한 형태를 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 또한 졸겔법으로 합성 한 반응생성물을 150°C에서 12시간 동안 1차 열처리 한 후 350°C~500°C로 2차 열처리 온도를 달리하여 얻은 반응 생성물의 입도분석 결과인 Fig. 6을 보면 평균 입도가 350°C에서 3.73 μm , 400°C에서 4.02 μm 그리고 500°C에서는 6.12 μm 로 온도가 증가함에 따라 평균입도가 증가하는 경향을 나타내고 있으나 소성법으로 합성한 경우 [11] 보다 작은 입도분포를 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 이와 같이 앞서의 전자 현미경 결과 보다 평균입도가 크게 나타나고 있는 것은 앞서의 소성법의 경우와 마찬가지로 1차 열처리와 2차 열처리를 통한 입자들간의 응집 (aggregation)이 일어난 결과로 볼 수 있다. 그러나 졸겔법을 이용하여 합성할 경우 소성법으로 합성할 경우 보다 작고 균일한 입자를 얻을 수 있으므로 정극활물질로 사용하기 위한 composite electrode의 제조시 균일한 분포를 나타내고 있는 것을 볼 수 있을 것으로 사료된다.

3-2. 졸겔법에 의해 합성된 반응 생성물의 전기화학적 특성

3.2.1. LiMn_2O_4 의 CV(cyclic voltammogram)

Fig. 7과 8은 졸겔법을 사용하여 합성한 반응생성물을

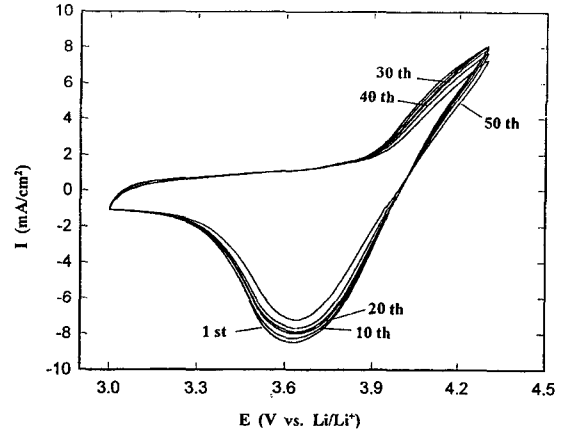


Fig. 7. Cyclic Voltammograms of the product obtained at 350°C after the first heat treatment (Scan rate : 5 mV/sec, Potential range : 3.0~4.3 $V_{\text{Li/Li}^+}$).

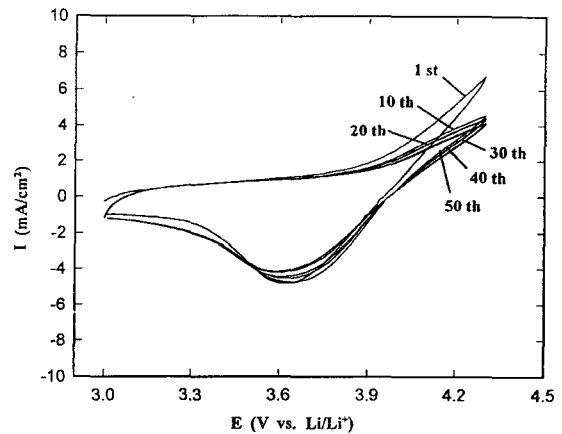


Fig. 8. Cyclic Voltammograms of the product obtained at 500°C after the first heat treatment (Scan rate : 5 mV/sec, Potential range : 3.0~4.3 $V_{\text{Li/Li}^+}$).

150°C에서 1차 열처리한 후 350°C의 온도에서 최종 열처리하여 합성된 LiMn_2O_4 를 정극활물질로 사용한 Li/1M LiClO_4 (in PC)/ LiMn_2O_4 cell의 CV다.

Fig. 7에서 볼 수 있는 것처럼 산화 전류가 흐르는 영역은 3.83~4.3 V이고 환원 전류가 흐르는 영역은 3.3~4.06 V이다. 또한 산화시 전류 밀도 범위는 1.60~8.1 mA/cm^2 이고 환원시 전류 밀도 범위는 -8.4~2 mA/cm^2 이다. 이때의 산화 용량은 9.19 mAh/g 이고 환원 용량은 21.01 mAh/g 이다. 그러나 500°C의 온도에서 최종 열처리하여 합성한 LiMn_2O_4 의 CV 결과인 Fig. 8을 보면 산화시 전류 밀도의 범위가 0.6~7.2 mA/cm^2 이고 환원시 전류 밀도 범위는 -5.8~1.5 mA/cm^2 로 산화·환원 전류의 폭이 350°C에서 합성한 경우보다 크게 감소하는 것을 볼 수 있으며,

50 cycle 반복해서 측정한 결과 20 cycle 이상에서 그 가역성이 떨어지는 것을 볼 수 있다.

따라서 350°C에서 2차 열처리하여 합성한 경우가 500°C에서 2차 열처리하여 합성한 경우보다 큰 용량을 가질 수 있을 것으로 기대되며, 이는 앞서의 Fig. 4의 X선 회절분석결과에서 500°C로 2차 열처리한 경우 Mn₂O₃가 함께 공존하므로 이에 따른 영향으로 산화·환원 전류의 폭이 350°C에서 합성한 경우보다 감소된 것으로 사료된다.

3.2.2. 정극활물질의 충·방전시험

Fig. 9는 350°C와 500°C의 2차 열처리 온도 변화에 따라 합성된 LiMn₂O₄를 정극으로 놓고 0.25 mA/cm²의

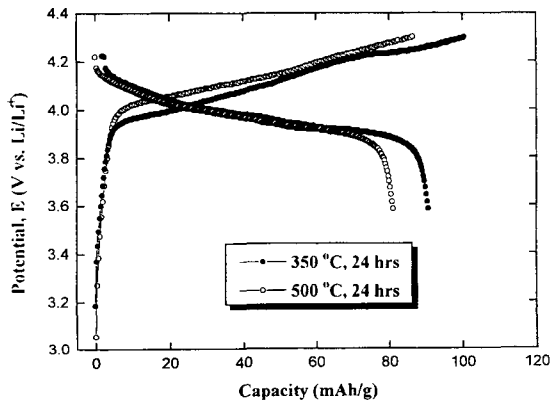


Fig. 9. Charge-discharge characteristics of the products obtained at 350°C and 500°C after the first heat treatment (Current density : 0.25 mA/cm², Potential range : 3.6~4.3 V_{Li/Li+}).

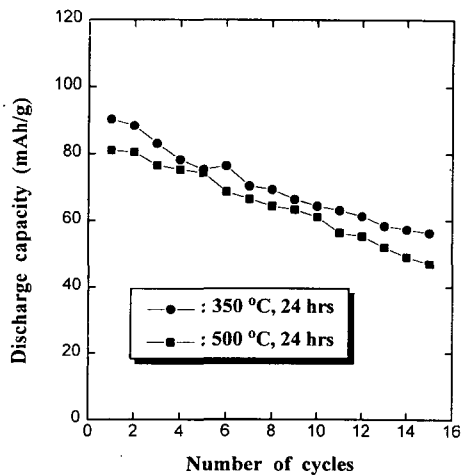


Fig. 10. Discharge capacity of the products obtained at 350°C and 500°C after the first heat treatment (Current density : 0.25 mA/cm², Potential range ; 3.6~4.3 V_{Li/Li+}).

전류 밀도로 측정한 첫 번째 충·방전 곡선을 나타낸 것이다. Fig. 9에서 볼 수 있는 것처럼 첫 번째 충·방전시 500°C에서 열처리한 경우 충전 용량이 100 mAh/g이고 방전 용량이 88 mAh/g이었으며, 350°C에서 2차 열처리 한 경우의 충전 용량과 방전 용량은 500°C에서 열처리 한 경우보다 다소 낮은 95와 85 mAh/g이었다. 그러나 충·방전 회수에 따른 방전 용량을 나타낸 Fig. 10을 볼 때 15회 충·방전 시험을 하였을 경우 충·방전 회수가 증가할수록 500°C에서 열처리 한 것은 방전용량이 89 mAh/g에서 51 mAh/g으로 42.5 % 감소되었으며, 350°C에서 합성한 것은 88 mAh/g에서 56 mAh/g으로 35.7 % 감소된 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 열처리 온도가 높을수록 그 결정성이 좋기 때문에 초기 용량이 크게 나타났으나 cycle 횟수가 증가되면서 500°C에서 열처리하여 합성한 경우가 350°C에서 열처리하여 합성한 경우보다 좋지 못한 것은 LiMn₂O₄와 함께 Mn₂O₃이 존재함으로써 Mn³⁺의 증가로 인한 Jahn-Teller distortion에 의한 용량 감소로 사료된다. 이상의 결과로 졸겔법을 이용하여 350°C의 저온에서 작고 균일한 LiMn₂O₄를 합성할 수 있었으며, 리튬이차전지용 정극활물질로 효과적인 이용이 가능할 것이다.

4. 결 론

리튬이차전지용 정극활물질인 LiMn₂O₄를 졸겔법을 이용하여 합성하였으며, 이에 대한 전기화학적 특성을 측정하여 각각의 합성조건에 따른 영향을 비교 검토한 결과는 다음과 같다.

1) 출발원료인 LiOH와 Mn(OAc)₂·4H₂O를 혼합한 졸상태의 콜로이드 용액에 NH₄OH를 첨가할 경우 4 cp의 점성을 갖는 gelatin이 순간적으로 얻어졌고 이 gelatin을 85°C의 rotary evaporator에서 감압하에서 건조하면 xerogel이 얻어졌으며, 얻어진 xerogel을 150°C에서 1차 열처리한 후 350°C에서 2차 열처리하여 평균입도가 3.73 μm인 LiMn₂O₄를 얻을 수 있었다. 그러나 2차 열처리 온도가 350°C 이상이 되면 LiMn₂O₄와 함께 Mn₂O₃가 생성되고 800°C 이상에서는 Li₂MnO₃가 나타났다. 이는 졸겔법으로 LiMn₂O₄를 합성할 경우 정량적인 화합물은 350°C의 저온에서 서서히 열처리할 얻어지지만 2차 열처리 온도가 올라갈수록 남아있는 반응 혼합물 중의 hydroxide나 acetate aldehyde가 빠르게 발생되면서 일부 비양론적 화합물이 형성된 것으로 볼 수 있다.

2) 350°C에서 열처리하여 얻은 LiMn₂O₄를 정극활물질로 사용하여 충·방전 시험한 결과 15회 충·방전시 방전용량은 88~56 mAh/g으로 35.7 % 감소되었다. 그러나 500°C에서 열처리한 것은 89 mAh/g에서 51 mAh/g으로

350에서 열처리 한 것보다 큰 42.5%의 용량감소를 나타냈다. 이러한 원인은 LiMn_2O_4 와 함께 Mn_2O_3 이 생성되어 Mn^{3+} 가 증가되므로 Mn^{3+} 가 50% 이상인 경우에 발생하는 구조적인 변형인 Jahn-Teller distortion의 발생에 의한 결과로 사료된다.

참 고 문 헌

- [1] K.M. Abraham, *Electrochimia Acta* 38(9) (1993) 1233.
- [2] K. Sawai, A. Ueda, M. Nagayama, Y. Iwakoshi and T. Ohzuku, *DENKI KAGAKU, Jap.* 61(7) (1993) 715.
- [3] Y. Asami, K. Tsuchiya, H. Nose, S. Suzuki and K. Mizushima, *J. Power Sources* 54 (1995) 146.
- [4] N. Imanishi, H. Kashiwagi, T. Ichikawa, Y. Takeda and O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.* 140(2) (1993) 315.
- [5] Z.X. Shu, R.S. McMillan and J.J. Murray, *J. Electrochem. Soc.* 140(4) (1993) 922.
- [6] J. M. Tarascon, D. Guyomard and G.L. Baker, *J. Power Sources* 43 (1993) 689.
- [7] M. Yoshio, H. Tanaka, K. Tominaga and H. Noguchi, *J. Power Sources* 40 (1992) 347.
- [8] T.J. Richardson and P.N. Ross, *Mat. Res. Bull.* 31(8) (1996) 935.
- [9] P. Endres, B. Fuchs, S. Kemmler, K. Brandt, G. Faust-Becker and H.W. Praas, *Solid State Ionics* 89 (1996) 221.
- [10] M.M. Thackeray, M.F. Mansuetto, D.W. Dees and D. R. Vissers, *Mat. Res. Bull.* 31(2) (1996) 133.
- [11] P. Endres, B. Fuchs, S. Kemmler, K. Brandt, G. Faust-Bucker and H. W. Praas, *Solid State Ionics* 89 (1996) 221.