

침전-증발법에 의해 제조된 리튬이온 2차 전지용 LiMn₂O₄ 양극재료의 특성

김국태 · 윤덕기 · 심영재[†]

경상대학교 재료공학부

Characteristics of LiMn₂O₄ Cathode Material Prepared by Precipitation-Evaporation Method for Li-ion Secondary Battery

Guk Tae Kim, Duck Ki Yoon, and Young Jae Shim[†]

Division of Materials Science Engineering, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

(2002년 8월 3일 받음, 2002년 9월 10일 최종수정본 받음)

Abstract New wet chemical method so called precipitation-evaporation method was suggested for preparing spinel structure lithium manganese oxide (LiMn₂O₄) for Li ion secondary battery. Using precipitation-evaporation method, LiMn₂O₄ cathode materials suitable for Li ion secondary batteries can be synthesized. Single spinel phase LiMn₂O₄ powder was synthesized at lower temperature compared to that of prepared by solid-state method. LiMn₂O₄ powder prepared by precipitation-evaporation method showed uniform, small size and well defined crystallinity particles. Li ion secondary battery using LiMn₂O₄ as cathode materials prepared by precipitation-evaporation method and calcined at 800°C showed discharge capacity of 106.03mAh/g and discharge capacity of 95.60mAh/g at 10th cycle. Although Li ion secondary battery showed somewhat smaller initial capacity but good cyclic ability. It is suggested that electrochemical properties can be improved by controlling particle characteristics by particle morphology modification during calcination and optimizing Li ion secondary battery assembly conditions.

Key words: Precipitation-evaporation method, LiMn₂O₄, Li ion secondary battery

1. 서 론

지난 25년 동안 첨단 전자 산업의 발달은 전자 장비의 소형화, 경량화를 가능하게하여 휴대용 전자 기기 사용이 증가되고 있다. 이러한 휴대용 기기의 전원으로 높은 에너지 밀도를 가진 전지의 필요성이 증가되어 리튬이온 2차 전지의 연구가 활발하게 진행되고 있다.^{1,2)} 1990년에 Sony Energytec, Inc.에서 처음으로 리튬이온 2차 전지를 상용화한 이후, 현재까지 리튬이온 2차 전지에 대한 연구와 개발이 꾸준히 이루어지고 있다.²⁾

리튬이온 2차 전지의 구성요소 중 양극재료는 전지 제조 비용의 많은 부분을 차지하고 있어, 보다 가격이 낮은 양극 재료를 선택함으로써 제조비용을 줄이는 연구가 계속되고 있다. 현재, 리튬이온 2차 전지의 양극재료로 LiCoO₂가 가장 많이 사용되고 있으나, LiNiO₂와 LiMn₂O₄도 많은 가능성을 제시하고 있다. LiMn₂O₄는 LiNiO₂와 LiCoO₂에 비하여 가격이 싸고, 망간산화물의 매장량이 많아 전지의 제조 단가를 낮출 수 있다. 또한, 독성이 적어 재사용이 가능하므로 환경문제를 해결할 수 있어, 양극재료로 아주 유망한 물질로 판단되고 있다. 그러나, LiMn₂O₄는 LiNiO₂와

LiCoO₂에 비하여 전지용량이 적으며, 또한, 높은 온도에서 재충전시 전지용량이 급격하게 감소하는 문제점이 있다. LiMn₂O₄ 분말의 크기가 마이크로 이하, 균질한 입자 크기 분포, 그리고, 결정성이 발달한 경우 충·방전시 LiMn₂O₄ 결정상이 안정되어 전지용량의 급격한 감소를 줄일 수 있어 사이클 특성의 향상을 기대할 수 있다.

LiMn₂O₄ 양극재료의 분말특성은 일반적인 세라믹스 분말과 같이 출발물질, 하소온도, 열처리 온도 및 분위기, 냉각 속도 등에 의해 변하며, 이러한 분말 특성의 변화는 격자 상수, 양이온 혼입도, 입자 크기 및 형태 등에 의해 관찰할 수 있다. 즉, 리튬이온 2차 전지의 전기 화학적 특성을 조절하기 위해서는 LiMn₂O₄ 양극재료의 합성과정에서 세심한 주의가 필요하다.³⁾ 일반적으로 LiMn₂O₄를 고상반응법으로 제조시 출발 물질들을 물리적으로 혼합·분쇄하므로 구성 성분들의 혼합 상태 및 입자 크기의 불균질성, Li₂MnO₃, Mn₂O₃, LiMnO₂ 등의 2차상들이 생성될 수 있는 문제점들이 있다. 실제로, 입자 크기 및 균질성은 전기 화학적 특성에 영향을 미치며, 이차상들은 전지의 용량을 감소시킬 수 있는 요인들 중 하나로 작용할 수 있어, 이러한 문제점들을 해결 하기 위하여 습식법에 의한 LiMn₂O₄ 합성법

[†] E-mail: yjshim@nongae.gsnu.ac.kr

들이 많이 제시되고 있다.

습식법에 의한 LiMn₂O₄ 양극재료 제조에 제시된 방법들에는 sol-gel법^{4,5)}, 침전법⁶⁾, Pechini 법⁷⁾, hydrothermal process⁸⁾, emulsion-drying 법⁹⁾, melt-impregnation 법^{2,10)}, combustion법^{11,12)}, citric acid법¹³⁾ 등이 있다. 이와 같은 습식법의 경우 양이온들의 혼합이 원자 단위로 이루어져 400°C 근처에서 LiMn₂O₄의 합성이 가능하며, 이차상이 나타나지 않는 온도인 700~800°C 근처에서 합성한 분말들의 전기화학적 특성이 우수한 것으로 알려져 있다. 그러나, 대부분의 습식법의 경우 제조과정이 복잡하고, 유기물의 사용에 의해 하소과정 중 분말의 응집에 의한 입도분포가 넓어지는 단점이 있어, 하소과정에 세심한 주의가 필요하여 상업화에는 많은 문제점들을 가지고 있는 단점이 있다.

두 가지 이상의 양이온을 갖는 산화물 분말의 제조는 침전법이 제일 단순하며, 유기물의 사용이 없어 하소 과정의 문제점을 최소한으로 줄일 수 있는 장점이 있다. 그러나, 리튬을 포함하는 복합산화물의 경우에는 리튬염과 다른 금속염의 용해도적의 차이가 커서 수용액을 이용한 공침의 형성이 어렵다. 그러므로, 리튬을 포함하는 복합산화물의 공침물을 얻기 위하여는 stearic acid와 같은 유기 전구체(precursor)를 이용해서 침전 시켜야 한다.⁶⁾

본 연구에서는 침전법의 장점과 유기 전구체를 사용하지 않는 방법을 이용한 침전-증발법을 이용하여 LiMn₂O₄ 분말을 합성한 후 분말 특성과 전기화학적 특성을 연구하여 새로운 LiMn₂O₄ 분말 제조 방법의 가능성을 제시하고자 한다. 침전-증발법은 먼저 입자크기가 작은 Mn염을 침전시킨 후 리튬 수용액에 Mn염 침전물을 넣어 수용액을 증발한 후 하소에 의해 LiMn₂O₄를 얻는 방법이다. 본 연구에서는 MnCl₂·4H₂O 수용액을 K₂CO₃를 침전제로 사용하여 MnCO₃형태로 침전시킨 다음 LiCl 수용액에 첨가한 후 80°C의 낮은 온도에서 물을 증발 시켜 전구체를 제조한 다음 건조 후 열처리를 하여 LiMn₂O₄ 분말을 제조하였다. 제조된 LiMn₂O₄ 분말의 특성 및 전기화학적 특성을 관찰하여 침전-증발법에 의해 제조된 LiMn₂O₄ 분말은 리튬이온 2차 전지용 양극재료로 적당함을 확인하였다.

2. 실험 방법

침전-증발법에 의한 리튬이온 2차 전지용 양극재료인 LiMn₂O₄ 분말 합성에 사용된 시약은 LiCl(Yakuri, 98%), MnCl₂·4H₂O(Kanto, 99%) 그리고, K₂CO₃(Shinyo, 99.5%)를 사용하였다. 침전-증발법은 두 단계로 진행되었는데, LiCl과 MnCl₂·4H₂O를 물 비로 1:2로 칭량한 후 증류수를 용매로 사용하여 각각 수용액 상태로 만들었다. 그리고, K₂CO₃를 증류수에 녹여 침전제로 사용하였는데, MnCl₂·4H₂O용액을 완전히 침전시킬 수 있는 양의 1.5배의 물 비로 하였다.

침전 용액인 K₂CO₃용액을 300rpm으로 교반하면서 MnCl₂·4H₂O용액을 10ml/min의 속도로 천천히 적정하여 MnCO₃ 침전물을 얻었다. 침전반응이 끝난 후에는 용액 내에 존재하는 K⁺이온과 Cl⁻이온 등의 불순물을 제거 하

기 위하여 증류수로 수 차례 세척하였다

세척된 MnCO₃침전물에 LiCl수용액을 첨가하여 약 3시간동안 300rpm정도로 교반시켜 혼합용액을 준비한 후 hot-plate를 이용하여 80°C 온도에서 교반을 하면서 증류수를 서서히 증발시켜 MnCO₃와 LiCl의 혼합 분말을 얻었다. 증발 과정 중 상의 분리를 관찰하지 못하였으며, 이를 미루어 MnCO₃와 LiCl의 분말들의 혼합이 잘 이루어진 것으로 판단 하였다.

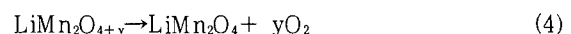
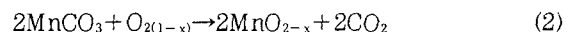
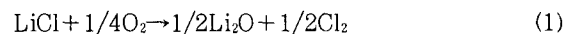
증발이 완료된 분말을 유발로 가볍게 분쇄한 후 250°C까지 승온 한 후 72시간 예비 열처리 하였다. 열처리된 분말을 300°C에서 800°C까지 100°C 간격으로 72시간 하소하여 LiMn₂O₄ 분말의 합성과정을 관찰 하였다. 모든 열처리 및 하소 과정의 승온 속도와 냉각 속도는 3°C/min로 하였다.

침전-증발법으로 제조된 LiMn₂O₄ 전구체 열분해과정을 TG-DTA 분석에 의하여 관찰하였다. 하소 분말에 존재하는 상과 spinel의 형성을 확인하기 위하여 X-선 회절분석을 하였다. 합성된 LiMn₂O₄ 분말의 입자형상은 주사전자현미경으로 관찰하였다.

합성된 LiMn₂O₄ 분말의 전기화학적 특성을 측정하기 위하여 리튬이온 2차 전지를 제조하여 충·방전 실험을 하였다. 800°C에서 하소한 LiMn₂O₄ 분말을 전지제조에 사용하였고, 도전재, 결합재는 Super-P, polyvinylidene fluoride(PVDF)를 사용하였다. LiMn₂O₄분말 : 도전재 : 결합재의 질량비는 90 : 5 : 5로 하였다. 전해액은 Aldrich사의 ethylene carbonate와 dimethyl carbonate를 1:1의 비로 혼합된 1M의 LiPF₆를 첨가하여 사용하였으며, separator는 Hoechst사의 Celgard 2500을 사용하였다. 그리고, 기준전극과 상대전극은 금속 리튬 foil을 사용하여 3 electrode half-cell을 구성하였다. 충·방전 실험은 Maccor사의 multi cycle charger/discharger를 이용하여, 전지의 cycle특성을 비교하였다. 충·방전 실험에 사용한 전압영역은 3.5V~4.35V vs. Li/Li⁺로 하였고 전류밀도는 정전류로 1mA/cm²로 하여 10회 충·방전 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1는 침전-증발법으로 얻은 전구체의 TG-DTA 열분석 결과이다. 전구체의 온도의 변화에 따라 예상되는 화학반응은 식 (1) - (4) 과 같다.



100°C 이하 영역에서의 흡열 peaks은 전구체가 함유하고 있는 수분의 증발에 의한 것으로 판단되며, 100°C~167°C의 무게 감량은 식 (1)의 반응에 의한 Cl₂의 휘발에 의한 것으로 판단되며, 167°C~305°C에서의 무게 감량은 식 (2)의 CO₂의 휘발과 식 (3)의 스피넬화 반응이 동시에 일어나는 것으로 판단된다. 이는 250°C, 300°C에서 열처

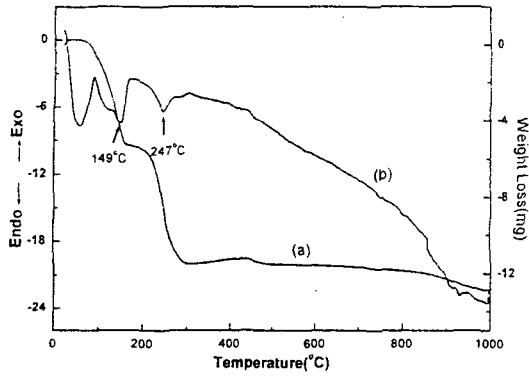


Fig. 1. TG-DTA curve of LiMn_2O_4 precursor prepared by precipitation-evaporation method. (a) TG curve, (b) DTA curve

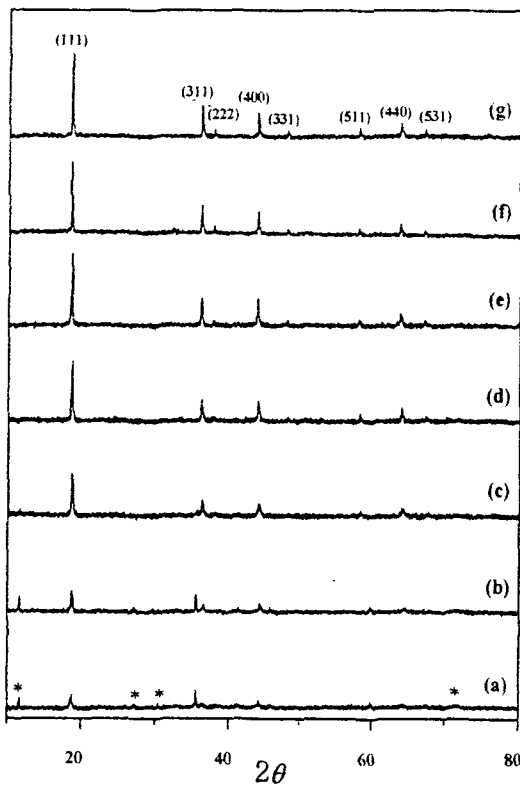


Fig. 2. XRD patterns of LiMn_2O_4 powders calcined at various temperatures. (*: MnO_{2-x}) (a) 250 °C (b) 300 °C (c) 400 °C (d) 500 °C (e) 600 °C (f) 700 °C (g) 800 °C

리한 분말에 존재하는 상이 X-선회절 분석결과 MnO_{2-x} 상과 스피넬상이 공존하고 있는 것으로부터 판단할 수 있다. 전구체의 열분해 반응은 Mn이온의 가전자수가 여러 가지로 존재하며, 리튬화합물이 존재하는 경우 다양한 형태의 Li-Mn 화합물의 생성이 가능하므로 현재의 자료로서는 두 무게 감량이 일어나는 두 영역에서의 정확한 반응기구는 알 수 없다.¹⁴⁾ 전구체의 열분해 과정은 식 (1) - (4)의 단순한 예측보다 더 복잡한 과정을 거칠 것으로 예측된다. Fig. 2의 X-선 회절분석 결과 250°C와 300°C에서는 스피넬 LiMn_2O_4 와 MnO_{2-x} 의 두개의 상이 존재하지만, 400°C 이상에서는 스피넬 LiMn_2O_4 단일상이 존재하는 것으로 볼 때, 침전-증발법에 의해 제조된 전구체는 리튬과 Mn이온

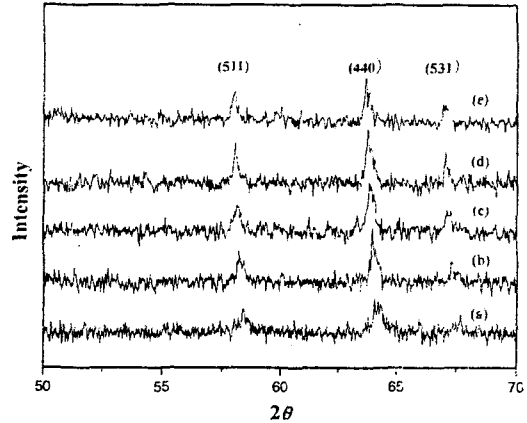


Fig. 3. XRD patterns of LiMn_2O_4 powders calcined at various temperatures. (a) 400 °C (b) 500 °C (c) 600 °C (d) 700 °C (e) 800 °C

이 원자 단위의 혼합이 이루어져 반응 (2) - (3)에 의해 저온에서 스피넬 LiMn_2O_4 상이 합성되는 것으로 예측할 수 있다.

Fig. 2는 침전 증발법으로 얻은 전구체를 250°C에서 800°C까지 하소한 분말들의 X-선 회절 분석 결과이다. 250°C에서 낮은 결정성의 스피넬 LiMn_2O_4 상과 MnO_{2-x} 상이 나타난 후, 400°C에서 단일상으로 된 스피넬 LiMn_2O_4 상의 생성이 완료됨을 알 수 있었다. 고상반응법에 의해 LiMn_2O_4 를 제조할 경우 단일상의 스피넬 LiMn_2O_4 형성은 750°C 이상의 고온이 필요하나^{6, 8, 14~16)} 침전-증발법에 의해 LiMn_2O_4 를 제조할 경우 400°C의 낮은 온도에서 형성이 가능한 것을 알 수 있다. 또한, 고상반응법에 의해 LiMn_2O_4 를 제조할 경우, 출발 물질 분말의 크기가 크며 입도 분포가 넓어 리튬과 Mn의 혼합의 어려움 때문에 하소시 균일한 반응이 일어날 수 없어 이차상들이 형성되며, 스피넬 LiMn_2O_4 상의 생성에 고온이 필요하다. 반면에 습식법에 의해 LiMn_2O_4 를 제조하는 경우 리튬과 Mn의 혼합이 원자 단위로 이루어져 스피넬 LiMn_2O_4 상의 생성이 낮은 온도에서 일어날 수 있는 가능성이 있다. 따라서, 침전-증발법에 의해 단일상의 스피넬 LiMn_2O_4 를 400°C의 낮은 온도에서 제조할 수 있다는 것은 리튬과 Mn의 혼합이 원자단위로 균질하게 이루어져 있다는 것으로 보여진다.

침전-증발법으로 제조된 LiMn_2O_4 분말의 결정성을 관찰하기 위하여 400°C와 800°C 사이에서 하소한 분말들의 (511), (440), (531) 면의 회절 세기를 이용하여 격자상수를 구하였다. Fig. 3은 하소온도에 따른 (511), (440), (531) 면의 회절각의 변화, 회절 세기, 그리고 half-width의 변화를 보여주고 있다. Fig. 3에서 관찰할 수 있듯이 하소 온도가 증가하면 50°와 70° 사이의 (511), (440), (531) 면의 회절폭이 좁아지며, 회절각이 낮은 방향으로 이동되는 것을 알 수 있다. 이는 하소 온도가 증가함에 따라 정스피넬 LiMn_2O_4 상이 발달하고 있는 것과, LiMn_2O_4 분말의 결정성이 향상되는 것을 나타낸다.¹⁷⁾

Fig. 4는 Fig. 3에 나타난 회절각을 이용하여 계산된 격자상수의 변화로 하소 온도가 증가하면 격자상수가 증가

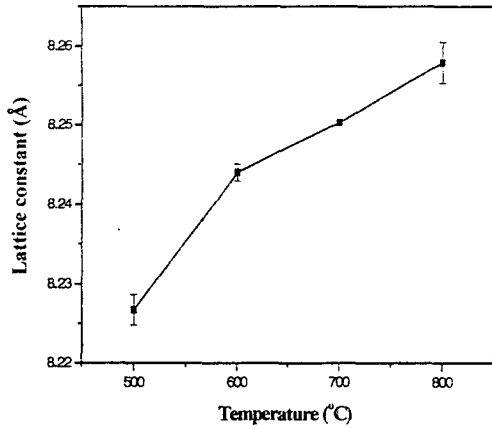


Fig. 4. The variation of the calculated lattice constants of LiMn_2O_4 powder as a function of calcination temperature.

하고 있는 것을 보여주고 있다. 스피넬 LiMn_2O_4 에서 Mn 이온은 Mn^{3+} 이온과 Mn^{4+} 이온상태로 존재하므로, 격자 상수가 증가하는 것은 이온 반경이 큰 Mn^{3+} 이온 수가 증가하는 것으로 하소온도가 증가함에 따라 Mn 이온의 평균 가전자가가 정스피넬 LiMn_2O_4 의 3.5에 접근하고 있는 것을 보여주고 있다.¹⁰⁾

이와 같이 하소 온도가 증가함에 따라 정스피넬의 LiMn_2O_4 상의 발달과 Mn 이온의 평균가전자가 감소하여 LiMn_2O_4 분말의 결정성이 증가하여 침전-증발법에 의해 제

조된 LiMn_2O_4 분말을 양극재료로 사용한 리튬이온 2차 전지의 방전용량과 사이클특성이 좋을 것으로 예측된다.

침전-증발법으로 제조된 전구체를 스피넬 LiMn_2O_4 단일상이 형성되는 온도인 500°C와 800°C 사이에서 72시간 열처리된 분말의 하소 온도에 따른 입자 형상 변화는 Fig. 5와 같다. 전체적으로 균질한 입도 분포를 보이며, 하소온도가 증가함에 따라 입자들이 커지고 있다. 800°C에서 하소한 LiMn_2O_4 분말의 경우 크기가 약 2 μm 정도이며, 결정성이 발달된 입자 모양과 균질한 입자 분포를 나타냄을 알 수 있다. 또한, 800°C에서 하소한 LiMn_2O_4 분말의 경우 결정성이 발달된 입자 모양을 볼 수 있어 X-선 회절분석 결과에 의한 입자들의 결정성 향상에 대한 설명과 일치하고 있음을 보여준다. 이는 침전-증발법에 의해 제조된 LiMn_2O_4 분말 전구체는 열처리 과정에서 입자의 크기와 분포, 그리고 전기화학적 특성에 영향을 주는 스피넬 LiMn_2O_4 상의 형성이 조절될 수 있음을 보여 주고 있다.

Fig. 6은 800°C에서 하소한 LiMn_2O_4 분말을 사용한 리튬이온 2차 전지의 충·방전 특성을 보여주고 있다. 첫번째 cycle에서의 충전용량과 방전용량은 각각 106 mAh/g과 106 mAh/g으로 충·방전효율은 99.7%이다. 10cycle후 충전용량은 106 mAh/g에서 95.60 mAh/g로 감소하여 9.8%의 용량이 감소하였다. 리튬이온 2차 전지의 초기용량은 Li/Mn의 몰비와 Mn의 평균가전자에 영향을 받는다.^{2,5,18)} Mn^{4+} 이온의 농도가 Mn^{3+} 이온 농도에 보다 적으

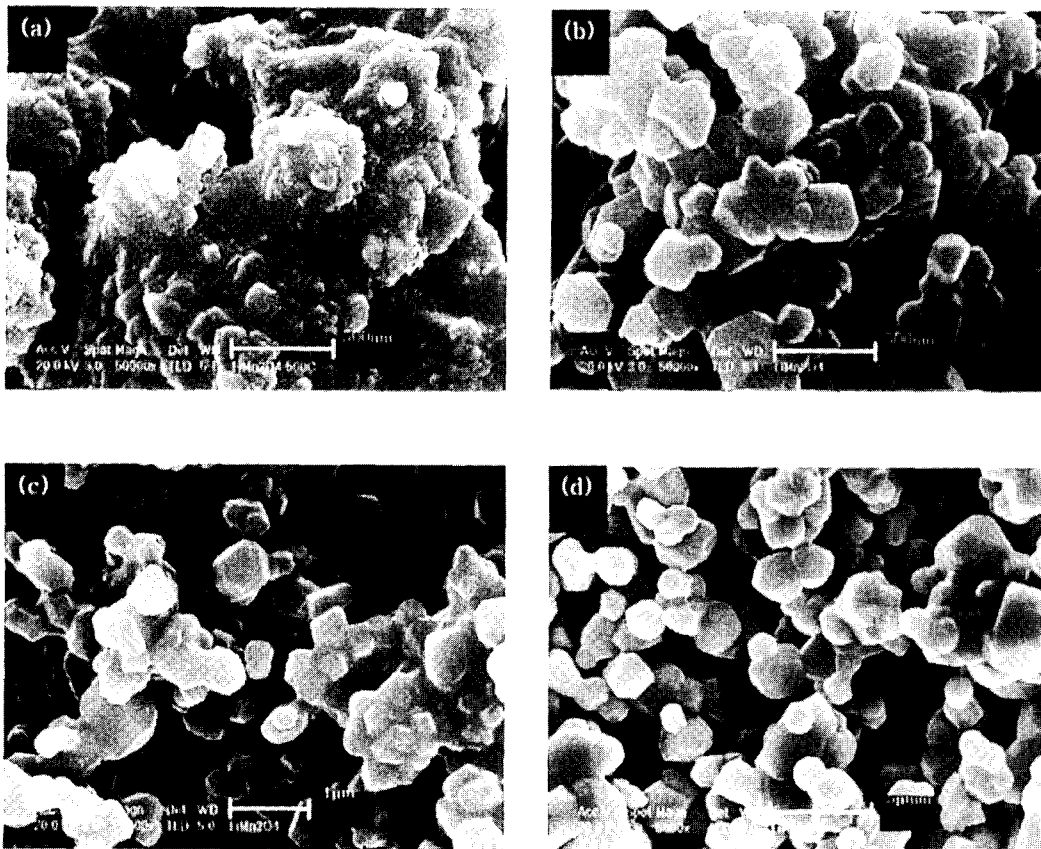


Fig. 5. Scanning Electron Micrographs of the LiMn_2O_4 powders calcined at (a) 500°C (b) 600°C (c) 700°C (d) 800°C

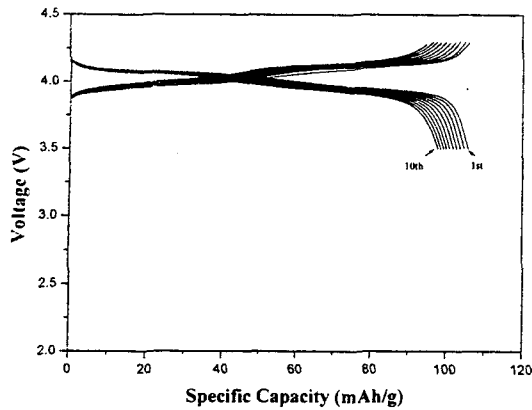


Fig. 6. Charge-discharge curves of LiMn_2O_4 half-cell.

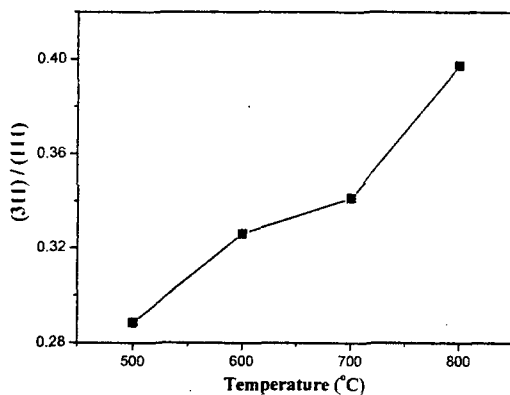


Fig. 7. The degree of cation mixing of LiMn_2O_4 as a function of calcinations temperatures by comparing (311)/(111) peak intensity.

면 초기용량이 크며, 격자상수가 증가한다.¹⁰⁾ Fig. 4에서 알 수 있듯이 하소온도가 증가할수록 격자상수가 증가하여 초기 용량이 클 것으로 예측되었으나 초기용량이 106 mAh/g 정도를 나타낸 것은 LiMn_2O_4 와 전해액간의 계면반응에 의한 전기 열화로 손실이 발생된 것으로 추측되며 이를 해결하기 위해 LiMn_2O_4 , 도전재와 바인더간의 최적의 배합비를 선택하는 것이 중요할 것으로 생각된다.

LiMn_2O_4 분말을 사용한 리튬이온 2차 전지의 cycle 특성은 양이온 혼합도로 예측이 가능하다.¹⁸⁾ 양이온 혼합도는 X선 회절에서 (220)면의 회절 세기로서 판단할 수 있으나 (220)면의 회절 세기가 적어 (311)/(111)면의 회절 세기 비로서 측정할 수 있다. (311)/(111)면의 회절 세기 비가 0.37부근일 때 Li와 Mn 이온이 스피넬 LiMn_2O_4 자리에 규칙적으로 배치되어 있어 충·방전 특성이 우수하다고 보고되고 있다.¹⁹⁾ Fig. 7은 하소온도에 따른 (311)/(111)면의 회절 세기 비의 변화를 보여주고 있다. 800°C에서 하소한 분말의 경우 (311)/(111)면의 회절 세기 비가 약 0.39로서 0.37에 근접한 값을 나타내고 있어 충·방전 사이클 특성이 우수할 것으로 예상된다. 실제로 10 cycle후에 약 9.8% 정도의 용량감소는 대체적으로 일정한 용량감소를 나타내고 있어 상당히 우수한 충·방전 사이클 특성을 보이고 있다. 이는 침전-증발법에 의해 제조된 LiMn_2O_4 는 스피넬

구조가 잘 형성되고 구조적인 안정성이 우수한 것으로 추측되며, 또한 리튬과 Mn이온의 혼합 정도와 규칙성이 우수하기 때문에 판단된다. 침전-증발법으로 제조한 리튬이온 2차 전지의 4 V 근처에서의 평탄성 (flatness)은 8a 격자자리의 리튬의 삽입/탈리 그리고 16c 빈자리와 관련 있으며 정스피넬 LiMn_2O_4 상의 결정성에 따라 평탄성도 좌우된다고 보고되어지고 있다.^{7,18)} 따라서, 침전-증발법으로 제조된 스피넬 LiMn_2O_4 상은 XRD pattern, SEM 사진과 양이온 혼합도 등으로 볼 때 상당히 우수한 spinel 구조가 형성되었다고 생각되어지며 실제로 Fig. 6에서 관찰할 수 있듯이 충·방전에 따른 평탄성이 우수한 것으로 나타났다.

침전-증발법에 의해 제조된 리튬이온 2차 전지용 LiMn_2O_4 양극재료의 분말특성과 전기화학적 특성은 다른 습식법에 의해 제조된 LiMn_2O_4 양극재료의 특성과 비교하여 우수한 것으로 사료되며, 침전-증발법은 새로운 LiMn_2O_4 양극재료 제조법으로 생각된다. 현재 하소 과정에서 분말의 특성 변화, 특히, 800°C 하소 분말의 SEM 사진에서 보여주는 면의 형태가 뚜렷한 결정상의 분말의 형성 과정에 대한 연구가 필요하여 진행 중이다. 면의 형태가 뚜렷한 결정상의 분말은 충·방전시 스피넬 구조의 안정성에 중요할 것으로 사료되며, 이는 LiMn_2O_4 양극재료의 단점인 충·방전 사이클 특성을 향상시킬 것으로 사료된다.

5. 결 론

침전-증발법으로 제조된 LiMn_2O_4 분말 및 리튬이온 2차 전지의 전기화학적 특성을 연구한 결과 다음과 같은 특성을 얻었다.

1) 침전-증발법으로 합성된 리튬이온 2차 전지 LiMn_2O_4 양극재료는 고상반응법보다 더 낮은 온도인 400°C에서 스피넬 LiMn_2O_4 상이 형성되었으며, 800°C에서 하소한 분말은 우수한 결정성과 입도분포가 균질하고 미세한 입자를 얻을 수 있었다.

2) 낮은 온도에서의 LiMn_2O_4 상의 형성과 우수한 결정성과 미세하고 입도 분포가 좁은 입자의 합성 가능성은 침전-증발법에 의한 LiMn_2O_4 양극 재료 제조시 전구체에서 Li와 Mn이온의 혼합이 원자단위로 균질하게 이루어졌음을 보여준다.

3) 리튬이온 2차 전지 충·방전 시험 결과 800°C에서 하소한 분말과 도전재로서 Super P를 사용한 경우 106.03mAh/g의 초기 용량을 보였으며, 10회 충·방전 실험 후 9.83%의 낮은 용량감소와 높은 충·방전 평탄성을 보였다.

4) 침전-증발법에 의해 새로운 리튬이온 2차 전지의 양극재료인 LiMn_2O_4 분말 제조방법의 가능성을 확인하였으며, 일반적인 유기합성법에 비해 다소 용량이 낮은 것은 LiMn_2O_4 입자의 성장이 다소 발달하여 리튬이온 2차 전지 제조시 적절한 도전재 및 바인더 선정 문제가 원인으로 추정된다. 이러한 문제점들은 적절한 열처리 조건 및 리튬이온 2차 전지 제조 조건의 변화에 의해 전기화학적 특성의 향상이 기대된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구 (2001-1-30100-017-1) 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. H. Huang, P.G. Bruce, *J. Power Sources.*, **54**, 52 (1995).
2. Y. Xia, H. Takeshige, H. Noguchi and M. Yoshio, *J. Power Sources.*, **56**, 61 (1995).
3. J.M. Tarascon, F. Coowar, G. Amatuci, F.K. Shokoohi and D.G. Guyomard, *J. Power Sources.*, **54**, 103 (1995).
4. S. Bach, J. Farcy, J.P. Pereira-Ramos, *Solid State Ionics.*, **110**, 193 (1998).
5. Y.S. Lee, Y.K. Sun and K.S. Nahm, *Solid State Ionics.*, **09**, 285 (1998).
6. A.R. Naghash, J.Y. Lee, *J. Power Sources.*, **85**, 284 (2000).
7. Y.S. Han, H.G. Kim, *J. Power Sources.*, **88**, 161 (2000).
8. R. Chen, T. Chirayil, P. Zavalij and M.S. Whittingam, *Solid State Ionics.*, **86-88**, 1 (1996).
9. K.T. Hwang, W.S. Um, H.S. Lee, J.K. Song and K.W. Chung, *J. Power Sources.*, **74**, 169 (1998).
10. Y. Xia, M. Yoshio, *J. Power Sources.*, **57**, 125 (1995).
11. W. Yang, G. Zhang, J. Xie, L. Yang and Q. Liu, *J. Power Sources.*, **81-82**, 412 (1999).
12. S.R.S. Prabaharan, N.B. Saporil, S.S. Michael, M. Massot and C. Julien, *Solid State Ionics.*, **112**, 25 (1998).
13. W. Yang, Q. Liu, W. Qiu, S. Lu and L. Yang, *Solid State Ionics.*, **121**, 79 (1999).
14. V. Manev, B. Banov, A. Momchilov and A. Nassalevska, *J. Power Sources.*, **57**, 99 (1995).
15. X.H. Hu, X.P. Ai, H.X. Yang and Sh.X. Li, *J. Power Sources.*, **74**, 240 (1998).
16. G. Pistoia, R. Rosati, *J. Power sources.*, **58**, 135 (1996).
17. D.S. Ahn, M.Y. Song, *J. Electrochem. Soc.*, **147**(3), 874 (2000).
18. Y. Gao, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **143**(1), 100 (1996).
19. I.S. Jeong, H.B. Gu, *J. Korean Institute of Electrical and Electronic Materials Engineers.*, **12**(3), 229 (1999).