

다양한 형태 및 구조의 망간산화물 및 망간수산화물 전구체로부터 합성한 LiMn_2O_4 양극의 전기화학적 특성 연구

이종문 · 김주성 · 홍순기 · 이정진 · 안한철 · 조원일[†] · 모선일*

아주대학교 에너지시스템학부

[†]한국과학기술연구원 에너지융합연구단

(2012년 8월 2일 접수 : 2012년 8월 30일 채택)

Electrochemical Characteristics of LiMn_2O_4 Cathodes Synthesized from Various Precursors of Manganese Oxide and Manganese Hydroxide

Jong-Moon Lee, Joo-Seong Kim, Soon-Kie Hong, Jeong-Jin Lee, Hancheol Ahn,
Won Il Cho[†], and Sun-il Mho*

Division of Energy System Research, Ajou University, Suwon 443-749, Korea

[†]Energy Storage Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-165, Korea

(Received August 2, 2012 : Accepted August 30, 2012)

초 록

리튬이온전지의 양극소재인 LiMn_2O_4 를 다양한 모양과 크기의 망간산화물 및 망간수산화물 전구체를 사용해서 합성하였다. 첫 번째 단계로 수열합성법이나 침전법을 사용하여 α - MnO_2 , β - MnO_2 , Mn_3O_4 , amorphous MnO_2 및 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 등의 전구체를 합성하였고, 두 번째 단계로 이들 전구체로부터 고상법을 사용하여 다양한 형태의 LiMn_2O_4 를 제조하였다. 합성된 LiMn_2O_4 의 특성은 주사전자현미경과 XRD Rietveld구조분석을 통해 확인하고, Li coin cell로 조립하여 전극특성을 측정하였다. 500 nm 크기의 팔면체(nano-octahedron) LiMn_2O_4 가 1 C-rate와 50 C-rate에서 각각 107 mAh g^{-1} , 99 mAh g^{-1} 의 높은 전지용량을 나타내며, 다양한 방전전류에서 가장 우수한 전기화학적 특성을 보인다. 3차원 팔면체 결정입자가 1차원 막대모양이나 2차원 판상모양의 다른 형태의 LiMn_2O_4 보다 구조적 안정성도 우수한 것으로 평가된다. 또한 10 C-rate의 높은 전류로 500회 충·방전이 진행된 후에도 nano-octahedron LiMn_2O_4 는 단지 5%의 용량감소(95% capacity retention)로 우수한 전극특성을 나타냈다.

Abstract: The LiMn_2O_4 cathodes for lithium ion battery were synthesized from various precursors of manganese oxides and manganese hydroxides. As the first step, nanosized precursors such as α - MnO_2 (nano-sticks), β - MnO_2 (nano-rods), Mn_3O_4 (nano-octahedra), amorphous MnO_2 (nano-spheres), and $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (nano-plates) were prepared by a hydrothermal or a precipitation method. Spinel LiMn_2O_4 with various sizes and shapes were finally synthesized by a solid-state reaction method from the manganese precursors and LiOH. Nano-sized (500 nm) octahedron LiMn_2O_4 showed high capacities of 107 mAh g^{-1} and 99 mAh g^{-1} at 1 C- and 50 C-rate, respectively. Three dimensional octahedral crystallites exhibit superior electrochemical characteristics to the other one-dimensional and two-dimensional shaped LiMn_2O_4 nanoparticles.

*E-mail: mho@ajou.ac.kr

After 500 consecutive charge-discharge battery cycles at 10 C-rate with the nano-octahedron LiMn_2O_4 cathode, the capacity retention of 95% was observed, which is far better than any other morphologies studied in this work.

Keywords : Li-ion battery, Cathode, Nano-crystal, Precursors

1. 서 론

리튬이차전지의 양극소재의 하나인 스피넬 구조의 LiMn_2O_4 는 3차원적 리튬 이동경로를 가지는 구조적 특성으로 리튬이온의 빠른 확산이 가능하다는 점과 친환경적이고 가격이 저렴하여 다른 양극물질들에 비해 경쟁력 있는 물질로 각광을 받고 있다.^{1,2)} LiMn_2O_4 는 148 mAh g^{-1} 이론 충전용량을 가지며, 4.1 V의 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 산화환원 전압은 다른 양극소재에 비해 높은 편이다. 반면에 높은 전압구간에서의 전해질 불안정성,³⁾ 심한 방전 시 Mn^{3+} 의 Jahn-Teller 뒤틀림⁴⁻¹¹⁾ 그리고 방전할 때 망간이온의 용출⁶⁻¹⁴⁾ 등과 같은 문제점을 지니고 있다. LiMn_2O_4 는 격자 내에 리튬이온이 부족하거나 격렬한 방전 조건에서는 Mn^{4+} 에 비해 Mn^{3+} 가 상대적으로 많아진다. 그로 말미암아 구조의 뒤틀림이 발생하고 불안정한 Mn^{3+} 의 증가로 계속되는 충·방전 과정에서 격자 구조가 cubic에서 tetragonal로 변이되어, 결국에는 구조의 가역성 감소로 이어진다.⁶⁻¹¹⁾ 또한 망간이온의 용출은 전극 표면에서 불안정한 Mn^{3+} 가 동종간 주고 받기 반응을 통해서 Mn^{2+} 와 Mn^{4+} 로 변하며, 생성된 Mn^{2+} 가 산성 전해질에 녹아서 활물질의 양이 감소하게 되고 음극에서 금속으로 석출되어 리튬이온의 이동을 방해하면서, 결과적으로 용량감소(capacity fading)를 초래하므로 전극수명을 단축시킨다.¹²⁻¹⁴⁾ LiMn_2O_4 이 양극소재로서의 특성을 결정하는 중요한 요소로 LiMn_2O_4 입자의 크기, 모양, 구조 및 화학조성 등을 들 수 있다.¹³⁻²²⁾ LiMn_2O_4 입자가 나노크기로 작아질수록 비표면적이 증가하고 리튬이온의 확산거리가 짧아질 것으로 기대된다. 결정 격자내에서 리튬이온의 짧은 확산거리는 리튬이온의 확산 및 출입을 원활하고 신속하게 해주므로 낮은 전류밀도 혹은 높은 전류밀도에서 모두 좋은 전지 특성을 나타낼 것으로 기대된다.¹⁶⁻²²⁾

본 연구에서는 입자 크기 및 형태가 양극소재로 사용되는 LiMn_2O_4 의 전기화학적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 1 차구조인 $\alpha\text{-MnO}_2$ (나노-봉 모양), $\beta\text{-MnO}_2$ (나노-막대 모양), 2 차구조인 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (나노-판상 모양), 3 차구조인 Mn_3O_4 (나노-팔면체 구조), 또한 무정형의 MnO_2 등과 같은 다양한 망간산화물 및 망간수산화물 전구체를 제조하였다. 이들 전구체로부터 모양과 크기가 조절된 LiMn_2O_4 를 합성하여, 리튬

이온전지의 양극소재로서의 전기화학적 특성을 측정하고 비교 분석하였다.

2. 실험방법

2.1. 다양한 형태와 구조의 망간산화물 전구체 합성 및 LiMn_2O_4 의 합성

실험에 사용된 시약은 모두 Sigma-Aldrich사에서 구매하여 추가적인 정제과정 없이 사용하였다: $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%), $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99%), KMnO_4 (99%), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%), polyethylene glycol (PEG 600), NH_4OH (28%), H_2SO_4 (98%), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (98%), $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99%). 다양한 크기와 모양을 지닌 스피넬 구조의 LiMn_2O_4 양극재료를 두 단계의 합성 방법으로 제조하였다. 최종 생성물인 LiMn_2O_4 양극재료를 합성하기 위한 첫 번째 단계로 Mn_3O_4 , $\alpha\text{-MnO}_2$, $\beta\text{-MnO}_2$, 혹은 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 와 MnO_2 와 같은 망간산화물 및 망간수산화물 형태의 전구체를 합성했다. 전구체 Mn_3O_4 , $\alpha\text{-MnO}_2$, $\beta\text{-MnO}_2$ 들은 수열(hydrothermal) 합성방법으로 제조하였다.²⁴⁻²⁷⁾ 전구체 Mn_3O_4 를 제조하기 위해 0.33 M의 KMnO_4 용액 30 mL에 PEG600 30 mL를 가한 다음, 그 용액을 125 mL 크기의 테프론 용기가 내장된 스테인리스 재질의 오토클레이브에 옮기고, 200°C 에서 8시간 동안 수열합성 반응을 진행시켰다. 전구체 $\alpha\text{-MnO}_2$ 를 제조하기 위해, 0.43 M의 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 용액 30 mL에 1.3 M의 KMnO_4 용액 40 mL를 서서히 가한 후에, 그 용액을 125 mL 크기의 테프론 용기가 내장된 스테인리스 재질의 오토클레이브에 옮기고, 120°C 에서 12시간 동안 수열합성 반응을 진행시켰다. 전구체 $\beta\text{-MnO}_2$ 의 합성은 0.43 M의 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 용액 30 mL에 0.43 M의 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 산화제 용액 30 mL를 가한 후에, 125 mL 크기의 테프론 용기가 내장된 스테인리스 재질의 오토클레이브에 옮기고 120°C에서 12시간 동안 수열합성 반응을 진행시켰다. 수열합성 후 각 전구체 생성물들을 증류수로 여러 번 세척하고 건조시켰다. 전구체 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 는 0.08 M의 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 용액 400 mL에 1.2 M NH_4OH 용액 200 mL를 65°C에서 서서히 첨가하며 침전시켰다. 무정형(amorphous) MnO_2 를 제조하기 위하여, 0.04 M $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 수용액 400 mL에 0.18 M KMnO_4 산성(황산 0.22 M) 용액 100 mL

를 실온조건에서 천천히 가해서 산화-환원반응이 일어나며 무정형의 MnO_2 가 침전되도록 하였다.²⁸⁾

두 번째 단계로, 위에서 설명한 방법으로 제조한 각각의 전구체로부터 다양한 모양의 스피넬 구조 LiMn_2O_4 를 합성하였다. 리튬과 망간의 몰 비가 1.07:2가 되도록 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 와 망간 전구체를 잘 섞어서, 650°C 에서 10 시간 동안 전기로에서 열처리하는 고상법으로 리튬이 다소 과량 함유된 LiMn_2O_4 를 제조하였다.

2.2. 구조, 형태 및 전지특성 분석

생성된 LiMn_2O_4 분말의 결정구조를 Cu-K α radiation ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$)를 사용한 X-ray 회절기(Rigaku, DMAX-2200PC, Japan)를 이용하여 분석하였고, 주사 전자현미경(SEM, JSM-6380, JEOL, Japan)을 이용하여 형태를 관찰하였다. 전극을 만들기 위해서 전극활성 물질인 LiMn_2O_4 , 도전제인 아세틸렌 블랙(C), 결합제인 PVDF를 75:20:5의 질량 비로 섞은 다음에 NMP (N-methyl-2-pyrrolidinon)를 소량 첨가하여 반죽 상태로 만들었다. 반죽을 Doctor Blade법으로 $250 \mu\text{m}$ 두께로 알루미늄 박막 위에 코팅한 다음, 오븐(80°C)에서 말리고, 두께를 30% 정도로 압축하여, 80°C 의 진공 오븐에서 24시간 동안 건조하여 양극으로 사용하였다. 전해질은 1 M의 LiPF_6 가 녹은 ethylene carbonate (EC)와 dimethyl carbonate (DMC) (1:1 wt%) 혼합 용액이다. 다양한 크기와 형태의 LiMn_2O_4 양극 활물질로 만든 양극과 리튬금속의 음극으로 코인형 리튬 전지(CR2032 coin)를 제작하였다. 전지의 전기화학적 특성은 다중채널 배터리 시험기(Maccor S4000, USA)를 이용하여 정전류 방법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 망간산화물 및 망간수산화물 전구체의 구조 및 형태

Fig. 1에는 1단계에서 제조한 망간산화물 및 망간수산화물 전구체들의 X-선회절(XRD) 피크 패턴을 나타내었다. 각 전구체들의 결정성 및 구조를 확인할 수 있도록 참고자료도 함께 제시하였다. 전구체 Mn_3O_4 분말의 XRD피크들이 참고자료(ICSD #109250)의 피크 패턴과 잘 일치하였고, I41/amdS의 space group을 가진 tetragonal 구조이다. XRD피크 세기가 매우 크므로 각 입자들의 결정성이 아주 우수하다고 볼 수 있다. 전구체 $\alpha\text{-MnO}_2$ 의 XRD 패턴도 참고자료(ICSD #20227)와 잘 일치하였고, I4/m의 space group을 가지며 tetragonal구조를 하고 있다. 전구체 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 의 경우 XRD 패턴이 참고자료(ICSD #23591)와 일치하

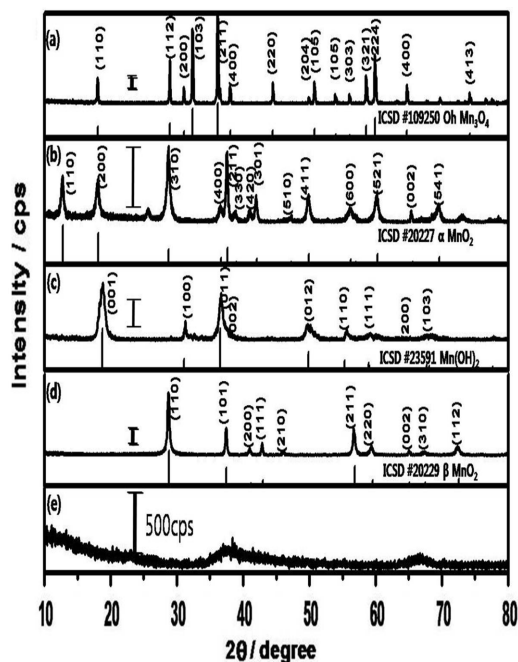


Fig. 1. XRD spectra of (a) tetragonal Mn_3O_4 , (b) tetragonal $\alpha\text{-MnO}_2$, (c) rhombohedral $\text{Mn}(\text{OH})_2$, (d) tetragonal $\beta\text{-MnO}_2$, and (e) amorphous MnO_2 precursors. The scale bar indicates 500 cps.

였고, P-3m1의 space group을 가지는 rhombohedral 결정구조를 하고 있다. 전구체 $\beta\text{-MnO}_2$ 도 XRD 피크들의 세기가 아주 크고, 참고자료(ICSD #20229)와 잘 일치하였으며, P42/mnm space group을 가지는 tetragonal구조로 확인되었다. 침전법으로 제조된 MnO_2 의 경우 결정성이 거의 없으므로, XRD 피크들이 나타나지 않고 아주 넓고 약한 봉우리들이 나타나는 무정형의 MnO_2 임을 확인할 수 있었다.²⁸⁾

Fig. 2에는 망간산화물 및 망간수산화물 전구체들의 SEM 영상을 나타냈다. 전구체 Mn_3O_4 는 각 입자들이 500 nm 정도의 크기의 팔면체(nano-octahedron) 모양을 나타낸다. 팔면체의 각 면과 모서리가 선명하게 나타나 있어서 각 입자들의 결정성이 우수한 것을 나타낸다. 전구체 $\alpha\text{-MnO}_2$ 의 경우 길이는 $1 \mu\text{m}$ 이고, 너비가 50 nm 정도 되는 나노-봉(nano-stick) 형태를 띠고 있다. 전구체 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 입자들은 hexagonal의 나노-판상(nano-plate)형태를 나타내며, 약 400 nm 의 너비와 약 30 nm 정도의 두께를 가지고 있다. Rhombohedral 구조의 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 입자들은 (001) 면으로 자라며, (100) 면과 (010) 면이 60° 의 각도를 이룬다고 보고된 바 있다.²²⁾ Tetragonal 구조인 $\beta\text{-MnO}_2$ 입자들은 길이가 $1 \mu\text{m}$ 이고, 너비가 100 nm 정도인 나노-막대(nano-rod)

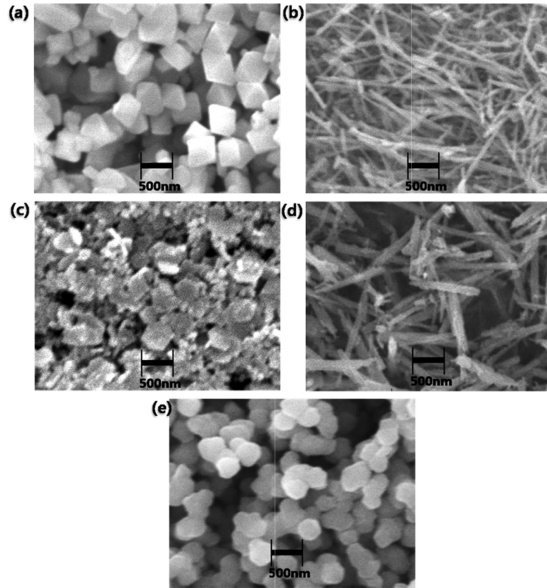


Fig. 2. SEM images of (a) 500 nm size octahedron Mn_3O_4 , (b) nano-stick $\alpha\text{-MnO}_2$, (c) nano-plate $\text{Mn}(\text{OH})_2$, (d) nanorod $\beta\text{-MnO}_2$, and (e) amorphous MnO_2 precursors.

형태를 띤다. 무정형(amorphous)의 MnO_2 입자들은 상당히 균일한 300 nm 크기의 원형 입자로 확인되었다.

3.2. 다양한 구조 및 형태의 전구체로부터 합성한 LiMn_2O_4 의 구조 및 형태

Fig. 3에는 다양한 구조 및 형태의 망간산화물 및 망간수산화물의 전구체로부터 고상법으로 합성한 LiMn_2O_4 의 X선 회절(XRD) 패턴을 나타냈다. 모든 결정들의 XRD 패턴이 LiMn_2O_4 의 회절 패턴 참고자료(ICSD #84889)와 잘 일치하였으며, Fd-3m 구조를 가진 것으로 확인할 수 있었다. LiMn_2O_4 합성에 사용된 전구체들의 구조 및 조성이 다양하였어도, spinel 구조의 LiMn_2O_4 이외에 다른 불순물에 해당하는 피크들은 관찰되지 않은 순수한 LiMn_2O_4 가 합성되었음을 확인하였다. 보다 자세한 구조 분석을 위해서 500 nm

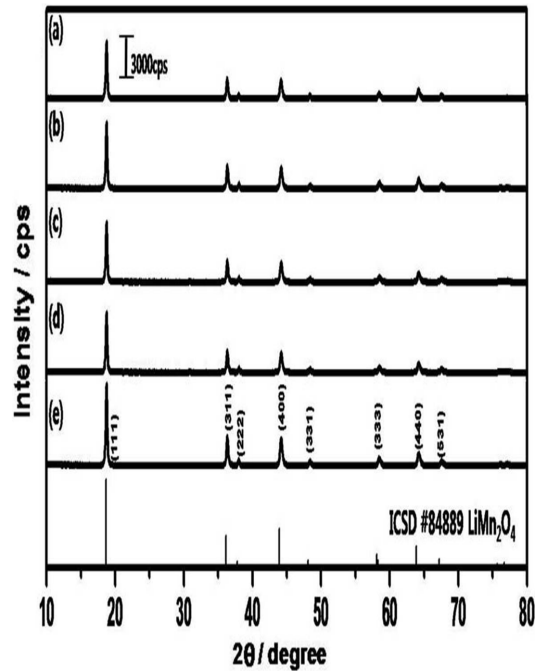


Fig. 3. XRD spectra of (a) nano-octahedron LiMn_2O_4 from Mn_3O_4 , (b) nano-stick LiMn_2O_4 from $\alpha\text{-MnO}_2$, (c) nanoplate LiMn_2O_4 from $\text{Mn}(\text{OH})_2$, (d) nanorod LiMn_2O_4 from $\beta\text{-MnO}_2$, and (e) micro-octahedron LiMn_2O_4 from amorphous MnO_2 .

크기의 Mn_3O_4 전구체로부터 제조한 LiMn_2O_4 의 X선 회절 패턴을 Rietveld 세밀분석을 하였고, 측정치와 계산 값 및 그 차이 등의 결과를 Fig. 4에 나타냈으며, Table 1에 표로 정리하여 제시하였다. 그 결과 500 nm LiMn_2O_4 결정의 cell parameter는 8.230 Å이었고, Fd-3m 구조를 가지고 있음을 확인하였다. 스핀넬 구조 LiMn_2O_4 결정 내의 리튬이온 과량의 정도가 격자상수 (cell parameter) 뿐만 아니라, 전지용량 및 전지수명 등의 전극특성에도 크게 영향을 끼치므로,^{9,10)} 본 연구에서는 모든 형태 및 크기의 LiMn_2O_4 결정소체는 리튬과 망간의 몰 비가 일정하도록 수산화리튬과 전구

Table 1. Final atomic coordinates, isotropic temperature factors, and agreement factors from the structural model for $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_2\text{O}_4$

spce group : Fd-3m			a = b = 8.230 Å			
Rp = 12.5%		Rwp = 18.0%		Rexp = 15.2%		$\chi^2 = 1.40$
atom	site	Occ	x	y	z	b (100*Å ²)
Li	9a	0.250	0.125	0.125	0.125	1.217
Li	16d	0.035	0.500	0.500	0.500	1.217
Mn	16d	0.465	0.500	0.500	0.500	1.017
O	32e	1.000	0.262	0.262	0.262	1.291

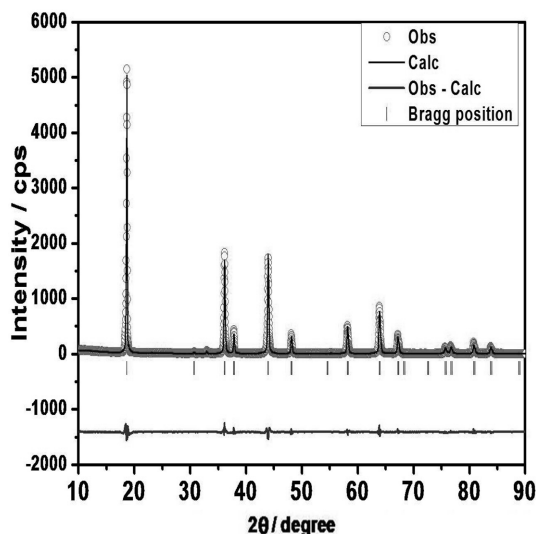


Fig. 4. Observed (o), calculated (—), and difference (bottom line) powder X-ray Rietveld profiles for nanocrystalline (500 nm size octahedron) LiMn_2O_4 .

체 내의 망간의 비율을 1.07:2로 하고 동일한 열처리 조건(650°C ; 10 h)으로 제조하였다. 결정격자상수는 LiMn_2O_4 결정 내의 리튬이온 함량에 따라 변화하였으며, 리튬과 망간의 몰 비가 1.00:2가 되도록 하고 동일한 열처리 조건(650°C ; 10 h)에서 제조한 스피넬 구조 LiMn_2O_4 결정의 격자상수는 8.237 \AA 으로, 리튬이온 과량의 결정격자상수보다 큰 값이었다. 본 실험실에서 제조한 모든 LiMn_2O_4 결정소재들의 XRD 패턴이 서로 일치하였으며(Fig. 3), 결정격자도 동일한 것으로 확인할 수 있었다.

다양한 전구체로부터 합성된 LiMn_2O_4 의 SEM영상을 Fig. 5에 나타냈다. 팔면체 구조를 지닌 Mn_3O_4 전구체로부터 합성한 LiMn_2O_4 는 500 nm의 크기를 지닌 팔면체(octahedron) 입자로 입자의 결정면과 모서리가 매끄러운 결정성이 우수해 보였다. 전구체의 형태와 크기는 유지한 채 spinel 결정구조의 LiMn_2O_4 입자로 변환되었음을 확인할 수 있었다. 전구체 $\alpha\text{-MnO}_2$ 로부터 합성한 LiMn_2O_4 는 $\alpha\text{-MnO}_2$ 와 유사한 나노 봉(nanostick) 모습을 띠고 있으며 약 $1 \mu\text{m}$ 정도의 길이이다. 최종 결정의 너비도 100 nm로 전구체인 $\alpha\text{-MnO}_2$ 의 형태와 별 차이를 보이지 않았다. 판상의 전구체 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 로부터 합성한 LiMn_2O_4 는 육각형의 판상(nanoplate) 형태를 띠고, 너비가 400 nm이고 두께는 80 nm로 30 nm인 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 전구체보다 조금 더 두꺼워졌다. 나노 막대 형태의 전구체 $\beta\text{-MnO}_2$ 로부터 합성한 LiMn_2O_4 는 막대(nano-rod) 형태를 띠고 있었고, 두께가 150 nm로 전구체 $\beta\text{-MnO}_2$ 보다 더 두꺼우며 약 $1 \mu\text{m}$

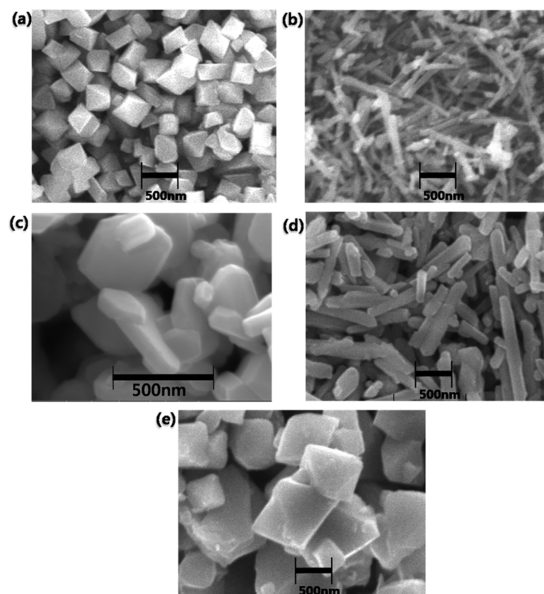


Fig. 5. SEM image of (a) nano-octahedron LiMn_2O_4 from Mn_3O_4 , (b) nanostick LiMn_2O_4 from $\alpha\text{-MnO}_2$, (c) nanoplate LiMn_2O_4 from $\text{Mn}(\text{OH})_2$, (d) nanorod LiMn_2O_4 from $\beta\text{-MnO}_2$, and (e) micro-octahedron LiMn_2O_4 from amorphous MnO_2 .

정도의 길이를 지닌 균일한 결정이 생성되었음을 확인할 수 있었다. 무정형의 MnO_2 로 합성한 LiMn_2O_4 는 입자가 팔면체 모양으로 잘 자라고 크기가 $1 \mu\text{m}$ 로 크게 증가한 것을 볼 수 있었다. 본래 300 nm 정도의 구형인 전구체로부터, 스피넬 구조의 LiMn_2O_4 입자의 크기 뿐만 아니라 결정면과 모서리가 매끄럽게 결정이 잘 자란 것을 관찰할 수 있었다.

3.3. LiMn_2O_4 의 형태에 따른 전기화학적 특성 분석

다양한 모양과 크기를 가지고 있는 스피넬 구조의 LiMn_2O_4 양극 활물질로 조립한 리튬전지의 충 방전 곡선을 Fig. 6에 나타냈다. 같은 조건에서 전극특성을 비교하기 위해 전압 범위를 3.0-4.3 V로 고정하였고, 표준 전류 1 C-rate로 충·방전 곡선을 측정하였다. Nano-octahedron (500 nm) LiMn_2O_4 의 경우에 가장 높은 전지용량인 107 mAh g^{-1} 을 보였다. 그러나 micro-octahedron ($1 \mu\text{m}$) LiMn_2O_4 의 경우에는 매우 낮은 85 mAh g^{-1} 의 전지용량을 보였다. 같은 팔면체 모양이면서 입자 크기만 작은 LiMn_2O_4 전극소재는 표면적이 크다고 볼 수 있다. 또한 nanostick ($1 \mu\text{m}$ -long; 100 nm-wide) LiMn_2O_4 도 105 mAh g^{-1} 의 높은 전지용량을 보이고 있다. 그러나 이것과 유사한 1차 구조로 길이는 비슷하며 두께가 두꺼운 nanorod ($1 \mu\text{m}$ -long; 150 nm-wide) LiMn_2O_4 는 낮은 87 mAh

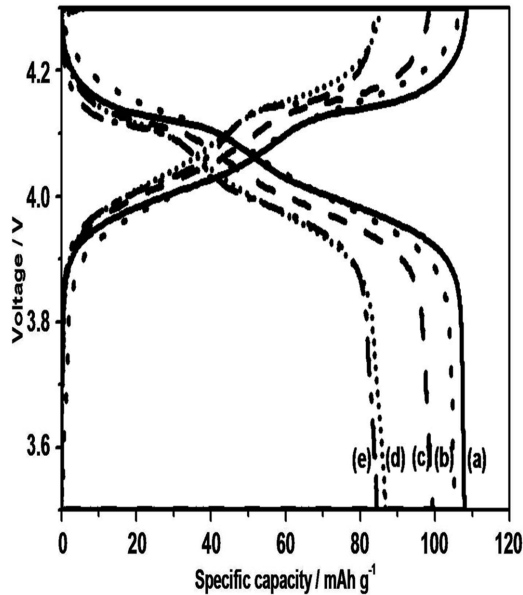


Fig. 6. The charge and discharge curves at 1 C-rate for (a) nano-octahedron LiMn_2O_4 (—), (b) nanostick LiMn_2O_4 (···), (c) nanoplate LiMn_2O_4 (---), (d) nanorod LiMn_2O_4 (- · - · -), and (e) micro-octahedron LiMn_2O_4 (— — —).

g^{-1} 의 전지용량을 보였다. Nanoplate LiMn_2O_4 는 비교적 높은 98 mAh g^{-1} 의 전지용량을 보였다. 이 결과로부터 nano-octahedron LiMn_2O_4 , nanoplate LiMn_2O_4 와 같이 입자의 크기가 500 nm 이하이거나 혹은 nanostick LiMn_2O_4 과 같이 두께가 얇은 LiMn_2O_4 들은 표면적도 크고 결정입자들의 크기가 작아서 입자 내에서 리튬 확산이 보다 원활해지고 그 결과 비교적 높은 전지용량을 나타내는 것으로 볼 수 있다. LiMn_2O_4 전극소재의 정확한 표면적은 BET 표면 흡착법을 사용하여 측정할 수 있으며, 향후 정확한 표면적은 실험을 통하여 측정할 수 있을 것이다.

Fig. 7에는 방전전류를 0.1 C 부터 100 C 로 변화시키며 측정한 전지 용량을 나타냈다. 전지 용량의 특성을 비교한 결과, 500 nm 크기의 nano-octahedron LiMn_2O_4 의 경우에는 낮은 방전 전류(0.1 C-rate)에서 112 mAh g^{-1} 의 가장 높은 용량을 보였으며, 높은 방전 전류인 50 C-rate 에서도 99 mAh g^{-1} 의 용량을 나타내고, 전체 방전속도 범위에서 높은 용량과 안정성을 유지했다. 판형태모양의 입자들의 주요 결정면은 $\{111\}$ 면으로 볼 수 있으며, nano-octahedron LiMn_2O_4 도 $\{111\}$ 면이 표면에 나타난 주된 결정면으로, 낮은 방전전류부터 높은 방전전류의 전 범위에서 안정된 구조를 유지하고 높은 용량을 나타낸 것으로 볼 수 있다. $1 \mu\text{m}$ 크기의 octahedron LiMn_2O_4 의 경우 입자의 크

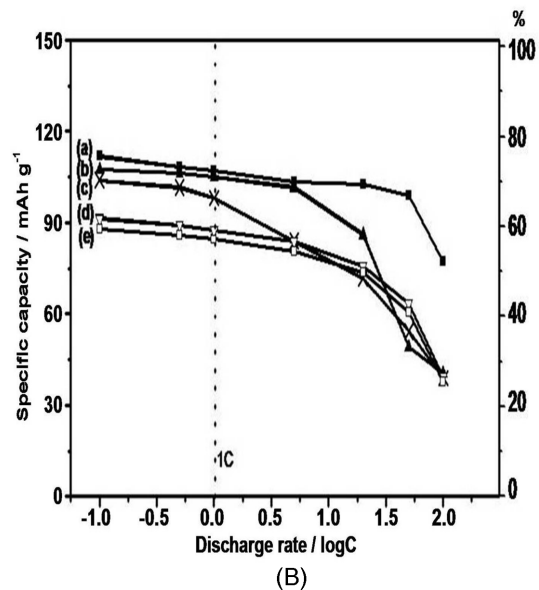
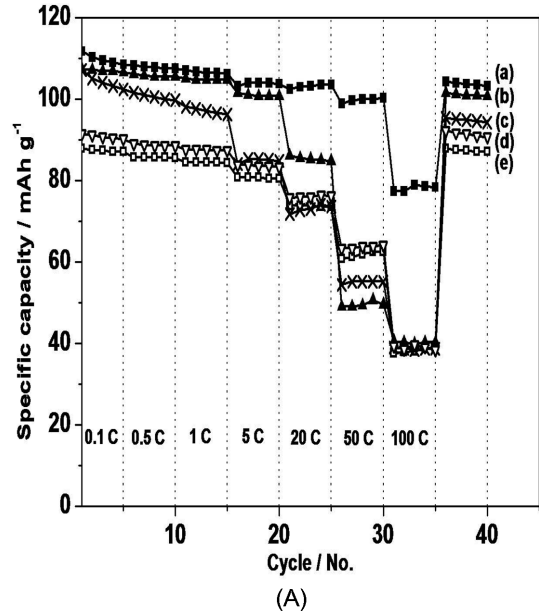


Fig. 7. Cycle stability test carried out by sequentially increasing the discharge rate for (a) nano-octahedron LiMn_2O_4 (■), (b) nanostick LiMn_2O_4 (●), (c) nanoplate LiMn_2O_4 (○), (d) nanorod LiMn_2O_4 (△), and (e) micro-octahedron LiMn_2O_4 (□). (A) Plot of specific capacity versus cycle number. (B) Plot of specific capacity versus log of the C rates.

기가 커지면서 비표면적이 작아지므로 낮은 방전전류 (0.1 C-rate 에서 88 mAh g^{-1})와 높은 방전전류 (50 C-rate 에서 61 mAh g^{-1}) 등 전 범위의 방전전류에서 낮은 용량을 나타내지만, 구조적 안정성이 우수하므로, 500 nm 크기의 octahedron LiMn_2O_4 의 결과와 마찬가지로 우수한 capacity retention(용량 유지) 특성

을 나타내는 것으로 볼 수 있다. 스피넬(Fd-3m) 구조 LiMn_2O_4 의 주요 결정면인 (111), (110), (100)에 대해서 각 결정면에서 충·방전 과정에서 변화되는 양상은 큰 관심거리가 되어왔다.^{17,18} 판면체모양의 입자들의 주요 결정면은 {111}면으로 볼 수 있으며, LiMn_2O_4 의 (111)면은 전지의 충·방전 초반에 SEI (solid electrolyte interface)가 생성되면서 망간의 용출을 막아주고, 구조의 재배열을 방지해 구조적 안정성이 좋은 것으로 알려져 있다. 또한, (110), (100)면을 전해질에 노출시킨 LiMn_2O_4 의 경우에는 초반에 SEI가 생성되지 않아서 전해질 표면에서 일어나는 망간의 용출로 구조가 재배열 되어 구조적 안정성이 떨어지는 것으로 보고된 바 있다.¹⁷ 막대모양을 지닌 LiMn_2O_4 는 [110] 방향으로 자란다고 알려져 있다.²⁰⁻²³ 따라서 nano-stick 모양과 nanorod모양의 결정이 [110] 방향으로 자라며, 1차원 구조인 이들 막대모양의 대표적인 표면은 {1-10}과 {001}을 포함하는 것으로 볼 수 있다. 두께가 얇은 (100 nm 이하) nanostick의 경우 낮은 전류 방전 (0.1 C-rate)에서는 107 mAh g^{-1} 의 높은 용량을 보였지만, 높은 방전 (50 C-rate)에서는 49 mAh g^{-1} 로 매우 낮은 용량을 보였다. 이것은 비등방형(non-isotropic) 구조상의 특성상 비표면적이 넓어서, 높은 용량을 나타내지만, 충·방전 과정에서 LiMn_2O_4 의 주요 표면 결정면들에서 망간의 용출이 일어나고 구조적으로 불안정한 것으로 볼 수 있다. 특히, 높은 방전전류 조건에서는 망간의 용출이 과다하게 일어나며 용량 감소가 일어나는 것으로 추정된다. Nanorod LiMn_2O_4 는 nanostick LiMn_2O_4 와 유사한 1차구조를 가지고 있으나 두께가 150 nm로 nanostick보다 두껍다. 두터운 구조로 인해서 표면에서의 망간의 용출에 의한 구조적 변화가 표면에만 국한되고, 벌크 특성에 미치는 영향이 미미할 수 있다고 볼 수 있겠다. Nano-rod LiMn_2O_4 의 경우 낮은 전류 방전 (0.1 C-rate)에서는 92 mAh g^{-1} 의 비교적 낮은 용량을 보였지만, 빠른 방전에서도 용량의 감소가 상대적으로 적어 50 C-rate에서도 63 mAh g^{-1} 의 용량을 나타냈다. 두꺼운 1차원구조인 nanorod는 얇은 1차원구조의 nanostick 모양의 LiMn_2O_4 보다 용량은 적지만 안정성은 비교적 좋은 재료로 평가된다. 한편, nanoplate LiMn_2O_4 의 경우에는 낮은 방전전류(0.1 C-rate)에서는 107 mAh g^{-1} 의 높은 용량을 보였지만, 방전전류가 증가함에 따라 용량이 급격하게 감소하고, 높은 방전전류(50 C-rate)에서는 54 mAh g^{-1} 로 용량이 아주 작아진다. 다양한 방전전류의 35 충·방전 cycle 후에 다시 낮은 방전전류(0.1 C-rate)로 돌아왔을 때의 방전 용량이 94 mAh g^{-1} 로 capacity recovery가 88%로 매우 낮았다. 판상구조의 경우에는 표면에 나타나는

결정면이 {001}면으로 알려져 있다.²⁵ 따라서 앞서 막대 모양의 LiMn_2O_4 와 마찬가지로, (001)면에서의 망간의 용출이 구조적 붕괴를 가져오게 되고, 결과적으로 LiMn_2O_4 의 전기 특성에 영향을 준 것으로 추측된다.

각각의 다양한 형태의 LiMn_2O_4 의 비용량(specific capacity)을 방전전류 (C-rate)의 로그 함수에 대하여 도시한 결과를 그림 7B에 나타냈다. 100 C-rate의 빠른 방전에서는 다양한 크기 및 모양의 양극소재들의 용량이 $35\sim 40 \text{ mAh g}^{-1}$ 로 거의 비슷한 낮은 용량을 보였지만, 500 nm 크기의 nano-octahedron LiMn_2O_4 의 경우에는 높은 방전 전류인 100 C-rate에서도 78 mAh g^{-1} 로 이론 용량의 약 53%의 용량을 나타냈다.

다양한 모양과 크기의 nano-octahedron, micro-octahedron, nano-stick, nano-rod LiMn_2O_4 들로 조립된 리튬전지를 비교적 높은 방전전류인 10 C-rate로 500 cycle 충·방전 한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Nano-octahedron LiMn_2O_4 는 다양한 전류범위에서 전지 용량을 관찰한 것과 마찬가지로 10 C-rate에서도 시간에 따라서 용량 감소의 폭이 적었고 우수한 용량 유지 특성을 나타냈다. 충·방전이 500회까지도 100 mAh g^{-1} 로 유지하여, 처음 충·방전에서 관찰된 106 mAh g^{-1} 용량에서 단지 6% 미만의 용량 감소가 된 점으로 미루어 매우 안정한 구조를 가진 것으로

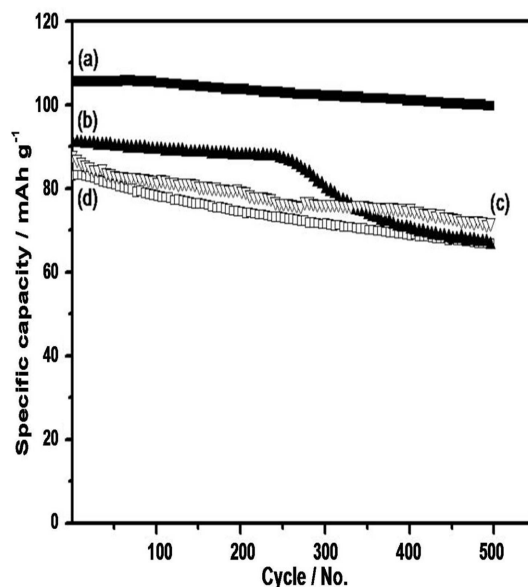


Fig. 8. Long term cycling performances at 10 C-rate of (a) nano-octahedron LiMn_2O_4 (■), (b) nanostick LiMn_2O_4 (▲), (c) nanorod LiMn_2O_4 (▽), and (d) micro-octahedron LiMn_2O_4 (□).

평가된다. 또한, 같은 3차원구조이지만 입자의 크기가 큰 micro-octahedron LiMn_2O_4 의 경우에도 충·방전이 500 cycle이 되면서 19% 정도의 용량 감소가 일어나며, 입자의 표면의 주된 결정면이 (111)이며, 망간 이온의 용해 등이 잘 안 일어나는 안정한 결정입자들로 추측할 수 있다. 그에 반해, 1차원 구조의 nanostick의 LiMn_2O_4 의 경우에는 충·방전이 300 cycle 이상이 되면서 방전 용량이 급격히 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 충·방전이 250 cycle 까지는 90 mAh g^{-1} 용량을 유지하다가, 그 이후 용량의 감소가 급격하게 일어나며, 500 cycle이 되면 용량은 66 mAh g^{-1} 정도로 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 두께가 상대적으로 두꺼운 nanorod의 경우에는 초기에는 비표면적이 nanostick 보다 적으므로 작은 용량 값을 나타냈으나, 용량의 감소가 상대적으로 완만하여, 충·방전이 300 cycle 이상이 되면서 방전 용량이 nanostick의 값에 비해 오히려 큰 값을 나타내는 것을 관찰할 수 있다 (500cycle 후 19% 용량감소). 결론적으로, 입자의 크기가 500 nm 정도로 작으며, 3차원 구조인 판면체 구조의 결정성이 우수한 LiMn_2O_4 가 가장 안정한 구조 특성을 유지하기 때문에 우수한 전기 특성을 보이는 것이라고 해석 할 수 있다.

4. 결 론

LiMn_2O_4 의 입자 크기, 형태, 구조 등이 전기화학적 특성에 어떤 영향을 미치는 지를 알아 보기 위해서, 다양한 형태의 망간산화물 및 망간수산화물 전구체를 이용하여 모양과 크기가 제어된 LiMn_2O_4 를 합성하였다. 막대모양의 $\alpha\text{-MnO}_2$ 와 $\beta\text{-MnO}_2$ 의 전구체를 사용할 경우에는 1 차구조인 nanostick과 nanorod 형태의 LiMn_2O_4 가 생성되었고, 판상구조의 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 전구체를 사용할 경우에는 2차구조인 nanoplate형태의 LiMn_2O_4 를 제조할 수 있었다. 또한 Mn_3O_4 와 무정형의 MnO_2 의 전구체를 사용할 경우에는 입자의 크기가 다양한 octahedron 형태의 LiMn_2O_4 가 생성됨을 확인하였다. 다중채널 배터리 모드를 통해 전기화학적 특성을 비교한 결과, 일차원 막대 구조나 2차원 판상구조의 LiMn_2O_4 에 비해 nano-octahedron LiMn_2O_4 가 0.1 C-rate 부터 100 C-rate까지의 다양한 전류범위에서 비교적 높은 용량을 나타냈으며, 10 C-rate에서 충·방전이 500 cycle이 지난 후에도 용량의 감소가 거의 없는 우수한 용량유지 특성을 나타냈다. 판면체 (octahedron)구조의 LiMn_2O_4 가 구조적으로 가장 안정성을 나타내는 것으로 평가된다. 또한 nano-sized LiMn_2O_4 가 micro sized LiMn_2O_4 보다 비표면적이 커서 방전용량이 큰 것을 관찰할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부 중점연구소 지원사업 (2009-0094046)의 지원을 받아 수행되었으며, 한국화학연구원 고부가가치 녹색 화학소재개발사업의 협력 연구로 수행되었다.

참고문헌

1. J. B. Goodenough, 'Rechargeable batteries: challenges old and new' *J. Solid State Electrochem.*, **16**, 2019 (2012).
2. J. W. Fergus, 'Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries' *J. Power Sources*, **195**, 939 (2010).
3. D. H. Jang and S. M. Oh, 'Electrolyte effects on spinel dissolution and cathodic capacity losses in 4 V vs Li/ $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ rechargeable cells' *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 10, 3342 (1997).
4. A. Yamada and M. Tanaka, 'Jahn-Teller structural phase transition around 280 K in LiMn_2O_4 ' *Mater. Res. Bull.*, **30**, 6, 715 (1995).
5. C. Y. Ouyang, S. Q. Shi, and M. S. Lei, 'Jahn-Teller distortion and electronic structure of LiMn_2O_4 ' *J. Alloys Compd.*, **474**, 370 (2009).
6. Y. Xia and M. Yoshio, 'An investigation of lithium ion insertion into spinel structure Li-Mn-O compounds' *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3, 825 (1996).
7. J. Reed and G. Ceder, 'Role of electronic structure in the susceptibility of metastable transition-metal oxide structures to transformation' *Chem. Rev.*, **104**, 10, 4513 (2004).
8. W. Yang, G. Zhang, J. Xie, L. Yang, and Q. Liu, 'A combustion method to prepare spinel phase LiMn_2O_4 cathode materials for lithium-ion batteries' *J. Power Sources*, **81**, 412 (1999).
9. T. Takada, H. Hayakawa, H. Enoki, E. Akiba, H. Sleg, I. Davidson, and J. Murray, 'Structure and electrochemical characterization of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ spinels for rechargeable lithium batteries' *J. Power Sources*, **81**, 505 (1999).
10. H. W. Chan, J. G. Duh, and S. R. Sheen, 'LiMn₂O₄ cathode doped with excess lithium and synthesized by co-precipitation for Li-ion batteries' *J. Power Sources*, **115**, 110 (2003).
11. F. F. C. Bazito and R. M. Torresi, 'Cathodes for lithium ion batteries: the benefits of using nanostructured materials' *J. Braz. Chem. Soc.*, **17**, 4, 627 (2006).
12. L. -F. Wang, C. -C. Ou, K. A. Striebel, and J.-S. Chen, 'Study of Mn dissolution from LiMn_2O_4 spinel electrodes using rotating ring-disk collection experiments' *J. Electrochem. Soc.*, **150**, 7, A905 (2003).
13. J. Park, J. H. Seo, G. Plett, W. Lu, and A. M. Sastry, 'Numerical simulation of the effect of the dissolution of LiMn_2O_4 particles on Li-ion battery performance' *Electrochem. Solid- State Lett.*, **14**, 2, A14 (2011).

14. S. Komaba, N. Kumagai, and Y. Kataoka, 'Influence of manganese(II), cobalt(II), and nickel(II) additives in electrolyte on performance of graphite anode for lithium-ion batteries' *Electrochem. Acta*, **47**, 1229 (2002).
15. M. Hirayama, H. Ido, K. S. Kim, and W. S. Cho, 'Dynamic structural changes at LiMn_2O_4 /Electrolyte interface during lithium battery reaction' *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 43, 15268 (2010).
16. J. McBreen, 'The application of synchrotron techniques to the study of lithium-ion batteries' *J. Solid State Electrochem.*, **13**, 7, 1051 (2008).
17. K. T. Lee and J. Cho, 'Roles of nanosize in lithium reactive nanomaterials for lithium ion batteries' *Nano Today*, **6**, 1, 28 (2011).
18. R. Vacassy, H. Hofmann, N. Papageorgiou, and M. Gratzel, 'Influence of the particle size of electrode materials on intercalation rate and capacity of new electrodes' *J. Power Sources*, **81**, 621 (1999).
19. H. -W. Lee, P. Muralidharan, and D. -K. Kim, 'Synthesis of one-dimensional spinel LiMn_2O_4 nanostructures as a positive electrode in lithium ion battery' *J. Korean Ceramic Soc.*, **48**, 5, 379 (2011).
20. Y. Yang, C. Xie, R. Ruffo, H. Peng, D.K. Kim, and Y. Cui, 'Single nanorod devices for battery diagnostics: a case study on LiMn_2O_4 .' *Nano Lett.*, **9**, 12, 4109 (2009).
21. H. W. Lee, P. Muralidharan, R. Ruffo, C. M. Mari, Y. Cui, and D. K. Kim, 'Ultrathin spinel LiMn_2O_4 nanowires as high power cathode materials for Li-ion batteries' *Nano Lett.*, **10**, 10, 3852 (2010).
22. X. Zhang, Z. Xing, L. Wang, Y. Zhu, Q. Li, J. Liang, Y. Yu, T. Huang, K. Tang, Y. Qian, and X. Shen, 'Synthesis $\text{MnO}@C$ core-shell nanoplates with controllable shell thickness and their electrochemical performance for lithium-ion batteries' *J. Mater. Chem.*, in press, (2012).
23. E. Hosono, T. Kudo, I. Honma, H. Matsuda, and H. Zhou, 'Synthesis of single crystalline spinel LiMn_2O_4 nanowires for a lithium ion battery with high power density' *Nano Lett.*, **9**, 3, 1045 (2009).
24. Y. Li, H. Tan, X. Y. Yang, B. Goris, J. Verbeeck, S. Bals, P. Colson, R. Cloots, G. Van Tendeloo, and B.L. Su, 'Well shaped Mn_3O_4 nano-octahedra with anomalous magnetic behavior and enhanced photodecomposition properties' *Small*, **7**, 4, 475 (2011).
25. S. C. Pang, S. F. Chin, and C. Y. Ling, 'Controlled synthesis of manganese dioxide nanostructures via a facile hydrothermal route' *J. Nanomater.*, **2012**, 1 (2012).
26. X. Wang and Y. Li, 'Selected-control hydrothermal synthesis of alpha and beta MnO_2 single crystal nanowires' *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12, 2880 (2002).
27. B. Tang, G. Wang, L. Zhuo, and J. Ge, 'Novel dandelion-like beta-manganese dioxide microstructures and their magnetic properties' *Nanotechnology*, **17**, 4, 947 (2006).
28. Y. -J. Yang, E. -H. Liu, L. M. Li, Z. -Z. Huang, H. -J. Shen, and X. -X. Xiang, 'Nanostructured amorphous MnO_2 prepared by reaction of KMnO_4 with triethanolamine' *J. Alloys Compd.*, **505**, 2, 555 (2010).