

수열합성 조건에 따른 나노로드 클러스터형 MnO_2 의 상변화와 이를 이용한 $LiMn_2O_4$ 의 리튬이온전지 양전극 특성

강근영 · 최민규 · 이영기 · 김광만[†]

한국전자통신연구원 융합부품소재부문 전력제어소자팀
305-700 대전광역시 유성구 가정로 218
(2010년 12월 30일 접수, 2011년 1월 18일 채택)

Phase Change of Nanorod-Clustered MnO_2 by Hydrothermal Reaction Conditions and the Lithium-ion Battery Cathode Properties of $LiMn_2O_4$ Prepared from the MnO_2

Kun-Young Kang, Min Gyu Choi, Young-Gi Lee and Kwang Man Kim[†]

Research Team of Power Control Devices, Electronics and Telecommunications Research Institute(ETRI)
218 Gajung-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-700, Korea
(Received 30 December 2010; accepted 18 January 2011)

요 약

$MnSO_4 \cdot 5H_2O$ 와 $(NH_4)_2S_2O_8$ 의 수열반응으로 1차원 나노로드들이 침상으로 클러스터화된 구조의 MnO_2 를 제조하고 그 모폴로지와 결정성을 분석하였다. 수열반응의 조건에 따라 α -, β -, γ - MnO_2 등의 전구체가 제조될 수 있는데, 고농도 반응물 및 높은 수열합성 온도(150 °C)에서 전기화학적 활성이 우수한 나노로드 클러스터 β - MnO_2 의 생성을 확인하였다. 또한 리튬화제 $LiC_3H_3O_2 \cdot 2H_2O$ 의 농도와 열처리 온도를 변화시키면서 MnO_2 를 리튬화하여 스피넬계 $LiMn_2O_4$ 를 제조하고 리튬이온전지 양전극으로서의 특성을 조사하였다. 결과적으로 나노로드 클러스터형 β - MnO_2 로부터 고농도 리튬화제와 800 °C 열처리를 통해 제조한 $LiMn_2O_4$ 가 정방형 스피넬에 가장 가까운 구조임을 확인하였으며, 120 mAh/g의 우수한 초기 방전용량을 나타내었다.

Abstract – Nanorod-clustered MnO_2 precursors with α -, β -, and γ -phases are synthesized by hydrothermal reaction of $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ and $(NH_4)_2S_2O_8$. The formation of nanorod-clustered β - MnO_2 is particularly confirmed under the conditions of high reactant concentration and hydrothermal reaction at 150 °C. The spinel $LiMn_2O_4$ nanorod-clusters are also prepared by lithiating the MnO_2 precursors, varying the concentration of lithiating agent ($LiC_3H_3O_2 \cdot 2H_2O$) and heat treatment temperature, and characterized for use as cathode material of lithium-ion batteries. As a result, the nanorod-clustered $LiMn_2O_4$ prepared from the β - MnO_2 at higher $LiC_3H_3O_2 \cdot 2H_2O$ concentration and the annealing at 800 °C is proven to show the cubic spinel structure and to achieve the high initial discharge capacity of 120 mAh/g.

Key words: MnO_2 , Hydrothermal Synthesis, $LiMn_2O_4$, Lithium-ion Battery, Cathode

1. 서 론

리튬 2차전지의 양극 활물질로서 가장 많이 사용되고 있는 $LiCoO_2$ 는 우수한 용량과 가역성을 가지지만 그 비용과 독성으로 인해 그 대체소재에 관한 연구가 광범위하게 진행되어 왔다. 그 중에서 스피넬(spinel) $LiMn_2O_4$ 는 낮은 용량과 고온 불안정성 등의 단점에도 불구하고 저가, 환경친화성, 안전성 등의 장점 때문에 집중적인 연구가 이루어지고 있다. 최근에 특히 고려되는 $LiMn_2O_4$ 의 문제점 중의 하나는 활물질 내에서 리튬이온 확산이 느리기 때문에 (고체 내 확산계수 $10^{-10} \sim 10^{-12}$ cm²/s) 고율 충방전 특성이 매우 열악한 점이 제시되었는데, 이에 대한 해결책으로서 다양한 모폴로지를 갖는 나

노구조 리튬삽입형 화합물로서의 $LiMn_2O_4$ 를 합성하는 연구가 행해지고 있다. 예를 들면 나노입자[1], 1차원(1D) 나노튜브[2,3], hollow nanosphere[4,5] 등의 $LiMn_2O_4$ 연구가 있다. 구조적으로 보면 리튬이온과 전자가 1D 나노와이어 내로 동시에 삽입될 수 있고(이온전도성과 전자전도성을 동시에 겸비), 3차원 microsphere의 표면에 1D 나노로드가 배열되면 이온수송을 원활하게 하여 체적당 에너지밀도 향상에 일조할 수 있다. 이것은 1D 나노로드와 비교하여 hollow sphere가 전극 활물질과 전해질이 접촉할 수 있는 다양한 면적, 예를 들면 나노기공 채널은 물론 나노로드의 내벽 및 외벽 표면 등도 전기화학적 활성점으로 제공할 수 있기 때문이다[5,6].

이러한 나노로드 클러스터형 $LiMn_2O_4$ 의 제조는 대개 $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ 의 수열합성으로 MnO_2 를 합성하고 이를 리튬화(lithiation) 및 열처리하여[7,8] 얻어지는데, 온도, 농도, pH, 양이온 등의 합성조건에 따

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kwang@etri.re.kr

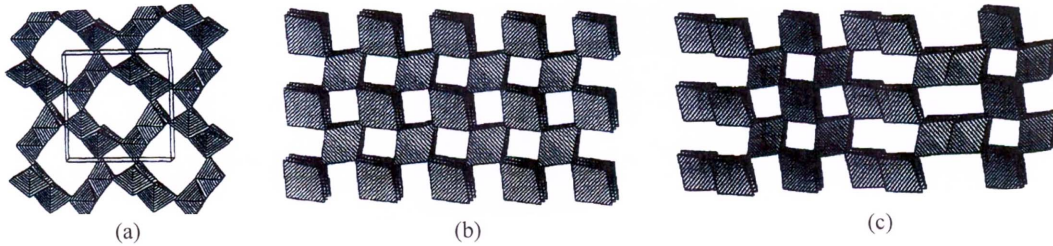


Fig. 1. Crystallographic structures of (a) α - MnO_2 , (b) β - MnO_2 and (c) γ - MnO_2 down the c -axes [10].

라 다양한 모폴로지의 제어[9]도 가능하다. 여기에서 일차적으로 합성되는 MnO_2 도 합성조건에 따라 다양한 상(phase), 즉 아래 Fig. 1과 같은 α , β , γ 상의 MnO_2 결정상을 가질 수 있다. 각 상들의 결정학적 구조와 특질은 Thackeray의 총설[10]을 참조할 수 있다. 본 연구에서는 합성조건의 변화에 따른 나노로드 클러스터형 MnO_2 결정상의 변화를 관찰하고, 이어지는 리튬화 및 열처리를 통해 제조하는 나노로드 클러스터형 스피넬 LiMn_2O_4 의 전기화학적 특성을 조사하여, 리튬이온전지 양전극 소재로서의 가능성을 알아본다.

2. 연구배경

나노구조체 LiMn_2O_4 의 제조 및 양전극 활물질로서의 특성을 조사한 최근의 연구동향을 정리하면 아래와 같다. 우선 Bao 등[11]은 망간 source로서 MnO_2 (electrolytic manganese dioxide), γ - MnO_2 , γ - MnOOH 를 사용하여 용융침전법으로 화학양론적 양의 LiNiO_3 와 망간 source를 혼합, grinding, annealing(260 °C, 4 h), 냉각, 소성(610 °C, 2 h \rightarrow 750 °C, 12 h)을 거쳐 LiMn_2O_4 를 제조하였다. 참고로 γ - MnOOH 는 γ - MnO_2 에 NH_4OH 를 첨가하고 200 °C에서 수열반응시켜 얻었다. 결과적으로 나노구조 γ - MnOOH 로부터 제조한 LiMn_2O_4 가 정규 정방형 스피넬(cubic spinel) 구조를 가지며(다공성 응집체 및 클러스터 모폴로지), 초기방전용량 114 mAh/g과 우수한 용량 유지율을 보였다. 또한 Jiang 등[12]은 $\text{Li/Mn}=1$ 의 조건에서 γ - MnO_2 와 LiOH 를 200 °C 단일단계 수열합성법으로 LiMn_2O_4 나노입자를 간단히 제조하였는데, 사이클릭 볼타메트리(3.1~4.5 V, 0.1 mV/s) 시험에서 LiMn_2O_4 의 전형적인 피크를 검출(anodic 4.02, 4.15 V; cathodic 3.97, 4.09 V)하였고, 결과적으로 3일간 수열합성한 시료가 방전용량 108 mAh/g(3~4.5 V, 100 mA/g), 고율특성 79 mAh/g(2 A/g ~16C) 및 우수한 사이클 특성을 보였다. 또한 Fang 등[13]은 Wang-Li의 방법 [8]으로 제조된 α - MnO_2 나노로드를 $\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 용액에 넣고 600 °C, 4 h 소성하여 고품질 스피넬 LiMn_2O_4 (입경 100 nm) 제조하였다. 이 때 상용 MnO_2 로부터 제조하면 불순물 Mn_2O_3 가 존재할 수 있다. 결과적으로는 초기 방전용량 120 mAh/g(3~4.5 V, 20 mA/g)과 우수한 사이클 특성을 얻었다.

일반적으로 양론적 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 1$)은 구조열화, 고율특성 저하에 관련되어 사이클 경과에 따른 용량감소가 심각하지만, 비양론적 스피넬(예: $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$)은 망간 원자가(valence)>3.5 때문에 용량이 낮아도 사이클 안정성은 우수하다. 그러나 고온(-50 °C)에서는 그마저도 불안정해지므로 용량증대용 Li-rich 조성 만들기, 다른 이온 도핑, 표면 코팅, 전해질 첨가제 사용 등의 방법을 모색하고 있다. 이에 따라 Shaju와 Bruce[14]는 1-pot resorcinol-formaldehyde 경로로 양론적 LiMn_2O_4 를 합성하여 다공성 모폴로지를 갖는 나노입자 응집체를 제조하고 이를 리튬 2차전지 양극재로 사용하여, 0.5C 충방

전시(1C=148 mAh/g), 30 °C에서 초기용량 131 mAh/g, 200 사이클에서 118 mAh/g(사이클당 용량유지율 99.95%), 50 °C에서 초기용량 132 mAh/g, 200 사이클에서 110 mAh/g(사이클당 용량유지율 99.92%), 40C 충방전시 0.5C의 90% 용량을 얻었다. 결과적으로 서로 연결된 나노입자 구조가 낮은 망간 용출(Mn dissolution)(안정화된 표면 때문)과 비교적 불변성 임피던스를 나타내는 구조적 안정성을 확보하였다.

한편 Kim 등[15]은 수열합성으로 β - MnO_2 나노로드를 합성하고 이를 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 로 리튬화한 후 650~750 °C에서 소성하여 LiMn_2O_4 나노로드를 제조하였다. 충방전 특성을 조사한 결과, 첫 번째 충전시 3가지 전기화학적 과정이 발생하는데, i) OCV(~2.9 V)~3.8 V 사이에서 적은 양의 전하가 저장되는데 이는 ~3 V 부근에서 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{4+x}$ 로부터 리튬 과잉량이 제거되고 3.2~3.7 V에서 격자내 산소결함 공간이 제거되는데 따른 것이며, ii) 3.9~4.1 V 사이에서 LiMn_2O_4 정방형 스피넬상에서 리튬이 탈리되어 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 정방형 스피넬상으로 바뀌고(delithiation), iii) 단일상 도메인 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 에 이를 때까지 상이 2가지 정방상의 혼합물이 생성(4.15 V 부근)됨을 밝혔다. 여기에서 3.9~4.2 V 사이의 ii)와 iii) 과정은 가역적이며 상이 2가지 도메인(단일상 및 혼합상)은 환원 리튬화 과정에서 검출되며 결과적으로 우수한 에너지 효율에 기여하였다. 또한 1C=148 mAh/g로 고려하였을 때, 0.2C 충방전시 초기용량 110 mAh/g이 나타나며, 나노로드의 장점으로서 표면적에 비해 체적비가 커서 LiMn_2O_4 의 kinetics를 크게 강화시킬 수 있었으며, 50과 100 사이클까지 용량 유지율은 각각 95%와 85%이었으며 이 때 평균 Coulomb 효율은 99.7%이었다.

최근에는 용량, 사이클 수명, 고율 특성의 보장을 위해 다양한 고품질 나노구조 스피넬 LiMn_2O_4 를 제조하는 체계적 방법이 도전 과제로서 중요하게 대두하였다. 따라서 Luo 등 [5]은 α - MnO_2 나노로드, γ - MnO_2 nanothorn microsphere, γ - MnO_2 hollow nanosphere를 각각 제조한 후 $\text{LiI}/\text{acetonitrile}$ 로 리튬화하고 70 °C, 12 h reflex, 200 °C에서 1일간 진공건조 \rightarrow 550 °C, 2h 소성의 과정을 거쳐 LiMn_2O_4 를 제조하고 그 충방전 특성을 조사하였다. 결과적으로 0.1C, 3.0~4.3 V 충방전시 초기방전용량은 α - MnO_2 나노로드로 제조한 경우가 최고 120 mAh/g를 나타내었으며, 사이클 특성은 hollow nanosphere가 100 사이클에서 98%의 용량 유지율을 보였다.

일반적으로 정방결정(cubic crystal) 구조는 1D 방향으로의 성장이 불가능하지만, Hosono 등[16]은 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_4$ 를 self-template로 사용하여 정방 단결정 스피넬 LiMn_2O_4 나노와이어를 합성하였는데, 열안정성과 고율 및 사이클 특성이 우수하였다. 이 나노와이어에 대한 사이클릭 볼타메트리 시험 결과, 저속 스캔(0.1 mV/s)시 나타나는 4.05 V에서의 충전 피크는 Li-Li 상호작용으로 tetrahedral site의 반쪽으로부터 리튬이 탈리되는데 기인한 것이며, 4.15 V에서의 충전 피크는 Li-Li 상호작용 없이 tetrahedral site의 다른 반쪽으로부터 리

튬이 탈리됨에 기인한다. 그리고 4.15~4.05 V(=100 mV)의 전위차는 리튬이온간 척력 (repulsion)에 기인하며 4.0과 4.1 V의 방전 피크도 이에 대응하는 리튬이온의 삽입에 해당한다. 또한 100 mA/g의 충방전 시 방전용량 118 mAh/g를 얻었는데, 이것은 이론적으로 Li_{1.07}Mn_{1.93}O₄에 해당한다. 또한 우수한 전지 성능을 얻기 위해서는 활물질의 표면이 중요한데, 이 시료(단결정 nanowire)의 표면은 角面(facet)상 청정표면이므로 리튬이온전지의 우수한 성능이 예상되었다. 특히 정방형 스피넬 구조의 LiMn₂O₄가 리튬이온이 정방 구조의 모든 평면에서 쉽게 확산 가능하므로 고용 특성에 특히 유리하였다.

이 외에 고용특성의 향상을 위해 Cho[17]는 Wang-Li 방법[8]으로 α-MnO₂와 γ-MnO₂(orthorhombic)가 혼합된 MnO₂를 합성하고 Li-acetate로 리튬화와 700 °C, 12 h 열처리를 통해 제조한 LiMn₂O₄를 OV(CH₃H₇)₃으로 400 °C, 3시간 다시 열처리하여 VO_x(~5 wt%)를 코팅하였다. 즉 이것은 특별한 코팅층 없이 바나듐(V) 원자가 입자표면의 ~30 nm 이내에 분포되어 있어 고용체(LiMn_{2-x}V_xO₄)가 형성된 것으로 생각할 수 있다. 충방전 결과 7C에서 방전용량 117 mAh/g, 용량 유지율 89%를 얻었으며, 구조적 안정성 때문에 망간 성분의 용출이 격감(60 ppm vs. 기존 5,000 ppm)하였다.

3. 실험

기본적인 MnO₂의 수열합성은 아래 Fig. 2(a)의 Wang-Li 방법[8]에 따른다. 상세히는 Fig. 2(b)와 같이 manganese(II) sulfate pentahydrate (MnSO₄·5H₂O, Junsei) 0.008~0.064 mol을 각각 60 ml의 증류수 (deionized water, DI water)에 넣고 5시간 동안 magnetic stirrer로 교

반하여 완전히 용해시키고, ammonium persulfate((NH₄)₂S₂O₈, Aldrich)을 동일한 몰 비율로 추가한 후 10분~5시간 동안 교반하였다. 이 반응용액은 테플론(Teflon) 이중용기가 갖추어진 200 mL 스테인레스 스틸 내압용기(autoclave)에 옮겨 담고 120~150 °C로 예열된 오븐에 넣어 12~24시간 수열반응을 시킨 후 꺼내 대기 중에서 냉각시켰다. 수열합성에 의한 생성물은 증류수로 반복 세척한 후 120 °C 오븐에서 12시간 이상 건조시켜 MnO₂ 분말을 합성하였다. 실제 실험에 있어서는, i) 반응물 농도 0.064 mol, 수열합성 조건 120 °C 및 12시간을 고정시키고 초기 교반시간을 10분~5시간 변화시켜 MnO₂를 제조하고, ii) 초기 교반시간 30분, 수열합성 조건 120 °C 혹은 150 °C 및 12시간 혹은 15시간을 고정시키고 반응물 농도를 0.008~0.064 mol로 변화시켜 MnO₂를 제조하는 단계로 진행하였다.

LiMn₂O₄ 합성은 Fig. 2(c)에서 보는 바와 같이 먼저 C₂H₃O₂Li·H₂O 0.345~0.69 mol(=3.522 g)을 50 ml의 증류수가 담긴 비커에 넣어 30분간 교반하여 완전히 용해시키고, 준비된 MnO₂ 0.69 mol(=6 g)을 추가적으로 넣어 교반한다. 교반과 동시에 hot plate의 온도를 110 °C로 올려 증류수를 증발시키고, 증류수가 증발되어 고점도의 slurry 상태로 변하면 교반을 멈추고 120 °C 오븐에 비커를 넣어 24시간 이상 건조한다. 건조가 완료되면 1차 분쇄과정을 거쳐 400 °C, 2시간 동안 가열하여 MnO₂와 Li를 제외한 불순물을 태워 날린다. Burn-out이 끝나면 다시 2차 분쇄과정과 소성 과정을 거쳐 LiMn₂O₄를 합성한다. 이때 소성은 750~900 °C에서 각각 air 분위기 box-furnace에서 8시간 열처리하였다. 그리고, β-MnO₂를 통해 LiMn₂O₄를 제조할 때에는 Fig. 2(b)에서와 같이 manganese(II) sulfate pentahydrate와

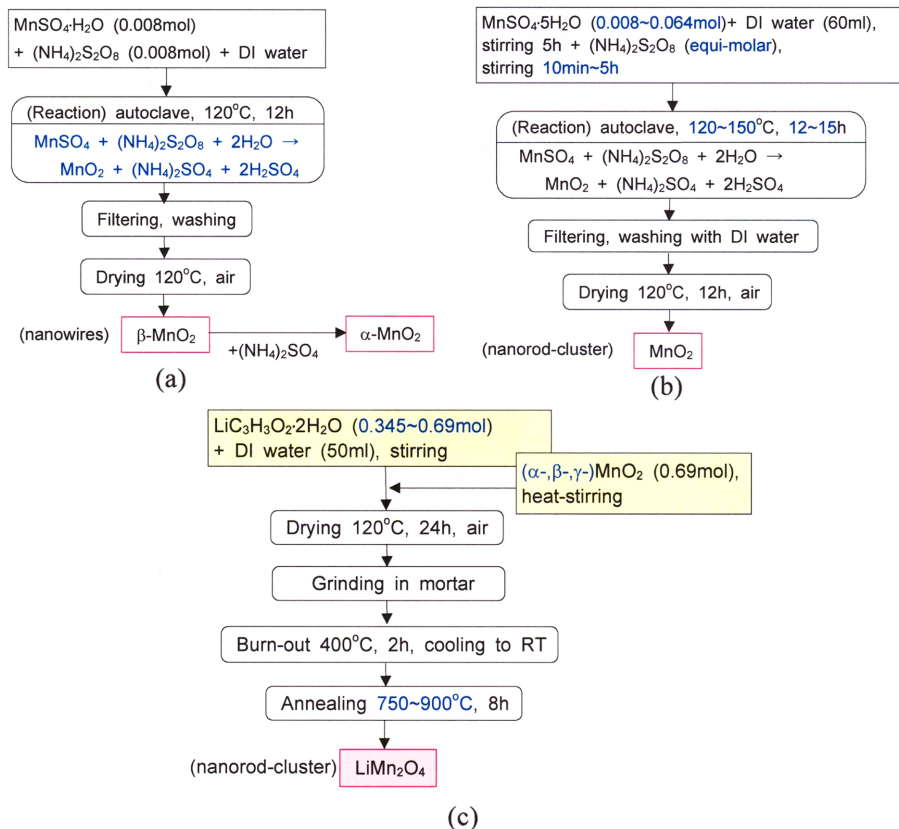


Fig. 2. Hydrothermal synthesis methods: (a) Wang-Li's method [8], (b) MnO₂ synthesis varying reactant concentration and reaction time, and (c) LiMn₂O₄ synthesis by the lithiation of MnO₂.

ammonium persulfate의 몰농도를 0.016 mol로 하고, 수열합성 시간을 12시간에서 13시간으로 증가시켜 제조하였다. 이상에서 제조된 MnO_2 과 LiMn_2O_4 분말입자에 대하여 전자주사현미경(field emission-scanning electron microscope; FE-SEM, Philips 533M)으로 입자 형상 및 표면을 관찰하였으며, X선 회절기(XRD, X'pert Pro, Philips, $\lambda=1.54056\text{\AA}$)를 사용하여 결정성을 조사하였다.

활물질 LiMn_2O_4 와 도전재 카본블랙(Super-P, Timcal), 결합제 poly(vinylidene fluoride) (PVdF, Aldrich)를 사용하여 양전극을 제조하는데 있어서 활물질:도전재:결합제의 중량비는 90:5:5로 조정하였다. 이때 전극 슬러리는 planetary mill을 사용하여 2시간 동안 교반하여 집전체인 Al foil 위에 닥터블레이드로 코팅한 후 120°C 로 10분 동안 건조하였다. 제조된 전극은 불순물의 휘발을 위하여 진공오븐에서 다시 110°C , 12시간 이상 건조 후에 $1,000\text{ kg/cm}^2$ 의 선압이 유지되는 double-roll press에 통과시켜 양극판을 제조하였다. 이와 같이 제작된 양극은 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 크기로 재단하고, 리튬금속 foil을 음극으로 적용하며 파우치 셀을 제작하였다. 이 때 격리막은 다공성 폴리에틸렌 박막(Celgard, 두께 $250\ \mu\text{m}$)을 사용하였으며, 1 M LiPF_6 가 ethylene carbonate:dimethyl carbonate=1:1(v/v) 용해된 전해액을 사용하였다. 모든 셀 조립 과정은 초저습 실험실 (이슬점 -40°C 이하인 상태)에서 진행하였다. 조립된 셀에 대한 전기화학적 특성의 측정은, Toscat 3000(Toyo Systems Co.) 충방전기로 3~4.3 V(vs. Li/Li⁺)범위에서 LiMn_2O_4 의 이론용량 140 mAh/g ($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 의 $x=1.0$ 에 대응)에 대하여 120 mAh/g 을 기준용량으로 설정하여 0.2 C-rate의 전류밀도로 25°C 의 상온챔버에서 충방전을 실시하였다.

4. 결과 및 고찰

초기 교반시간에 따른 MnO_2 의 결정성과 모폴로지 변화를 Fig. 3과 4에서 각각 관찰할 수 있다. 즉 Fig. 3의 SEM 사진을 보면, 반응물을 투입하고 교반을 시작하면서 수열합성에 의한 나노로드 클러스터가 형성되기 시작하는데, 대개 $2\ \mu\text{m}$ 이하 길이의 나노로드가 radial 방향으로 응집되어 nanothorn 혹은 성게모양 구조의 직경 $10\ \mu\text{m}$ 내외의 클러스터로 형성된다. 교반시간 경과에 따라서는 이 성게모양 나노로드 클러스터 형상과 크기는 그대로 유지되거나 조직이

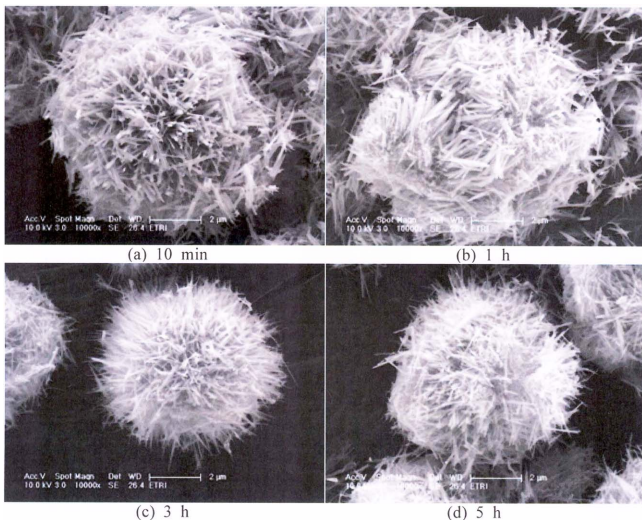


Fig. 3. SEM images of MnO_2 powders synthesized varying the initial stirring time: (a) 10 min, (b) 1 h, (c) 3 h, and (d) 5 h.

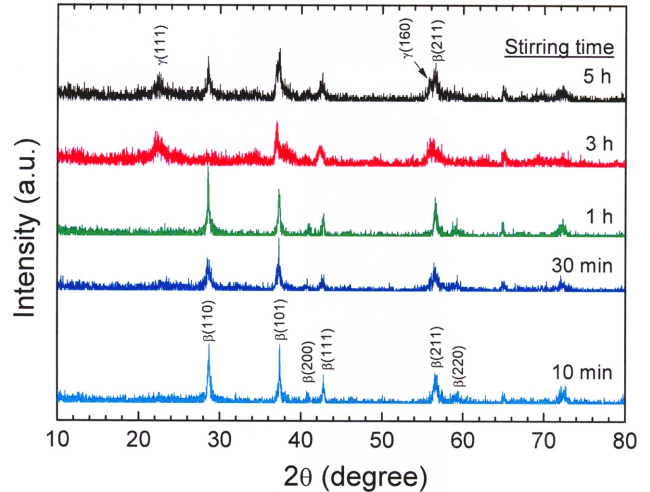


Fig. 4. XRD patterns of MnO_2 powders synthesized varying the initial stirring time.

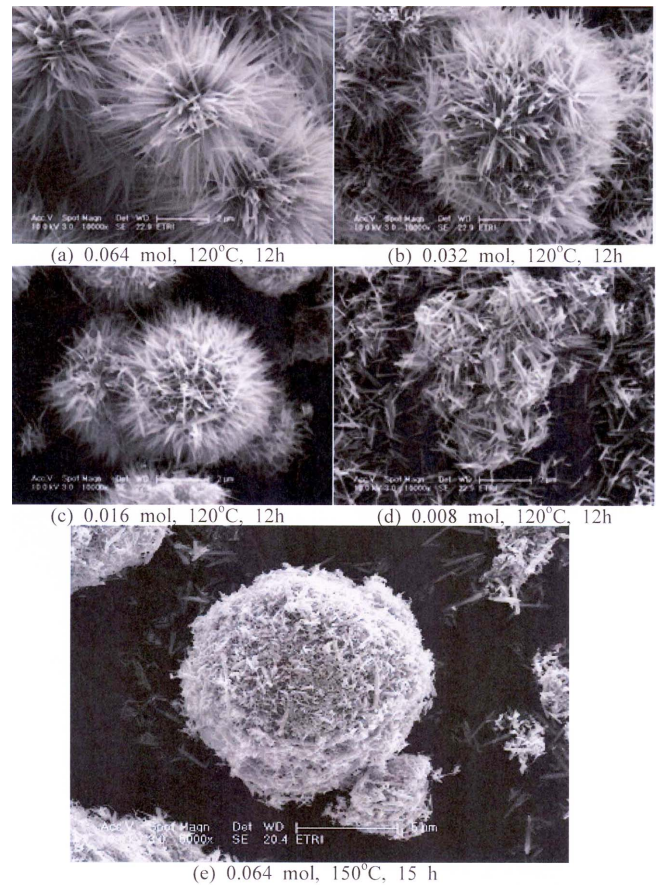


Fig. 5. SEM images of MnO_2 powders synthesized varying the reactant concentration, reaction temperature, and reaction time: (a) 0.064 mol, 120°C , 12 h, (b) 0.032 mol, 120°C , 12 h, (c) 0.016 mol, 120°C , 12 h, (d) 0.008 mol, 120°C , 12 h, and (e) 0.064 mol, 150°C , 15 h.

더욱 치밀해짐을 알 수 있다. Fig. 4의 XRD 결과로는 교반 초기에는 $\beta\text{-MnO}_2$ 상이 지배적으로 나타나지만 교반시간 경과에 따라 점차 $\gamma\text{-MnO}_2$ 상이 부분적으로 형성됨을 알 수 있다. 반응조건에 따른 상의 변화는 이와 같이 교반시간뿐만 아니라 반응물의 농도 변화에 더욱 크게 영향을 받는데, 이는 Fig. 5와 6에서 상세히 알아볼 수 있다.

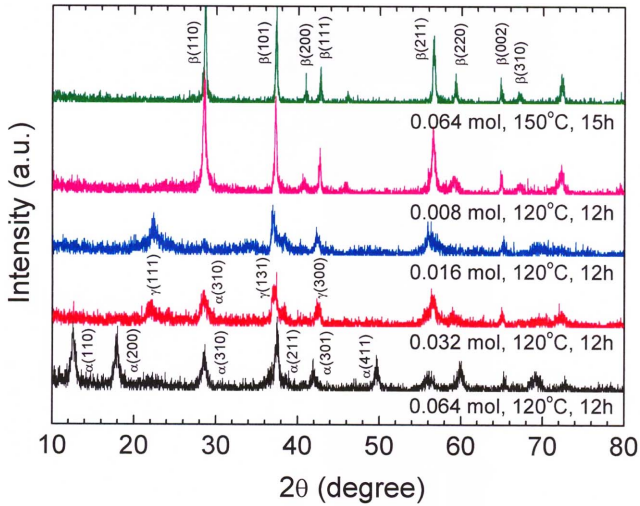


Fig. 6. XRD patterns of MnO₂ powders synthesized varying the reactant concentration, reaction temperature, and reaction time.

우선 수열합성 조건이 120 °C, 12시간인 경우, 반응물 농도가 낮으면 약 1 μm 길이를 가지는 나노로드 형태의 MnO₂가 관찰되지만 이들이 규칙적인 클러스터형으로 응집되지는 않고 불규칙적인 응집체로 형성되는 경향이 있다. 그러나 반응물 농도가 증가할수록 이러한 나노로드 MnO₂가 뭉쳐져 성게모양의 나노로드 클러스터를 이루며 이들은 2~5 μm의 직경을 가지는 하나의 입자상을 보이며, 농도가 더욱 증가함에 따라 이러한 성게모양의 나노로드 클러스터의 침상구조가 더욱 첨예화된다. 그러나 고농도이지만 수열합성 온도가 약간 높은 경우(150 °C, Fig. 5(e) 참조)에는 나노로드는 더욱 미세화되고 radial 방향이 아니라 임의 방향으로 응집된 형태의 클러스터가 된다. 즉 수열합성 조건의 단순한 변화만으로 생성되는 MnO₂의 모폴로지가 분명하게 달라질 수 있음을 의미하고 있다. 그리고 반응물 농도에 따른 결정성을 조사해 보면(Fig. 6 참조), 120 °C 수열합성시에는 낮은 반응물 농도에서 β-MnO₂ 상이 주로 나타나며, 농도가 증가함에 따라 γ-MnO₂ 상으로 변화되고 최종농도 0.064 mol에 이르면 대부분 α-MnO₂ 상의 결정구조로 변환됨을 알 수 있다. 반면에 수열합성 온도가 약간 높은 경우에는 대부분 β-MnO₂ 상이 나타나는데, 이것은 모폴로지뿐만 아니라 결정상의 변화도 수열합성 조건에 크게 영향을 받음을 의미한다.

이상의 여러 가지 수열합성 조건으로 제조한 MnO₂ 분말을 이용하여, Li₃H₃O₂·H₂O로 리튬화하고 열처리를 통해 얻은 LiMn₂O₄ 분말의 특성을 조사한 결과를 Fig. 7과 8에 제시하였다. 우선 수열합성 조건 120 °C로 제조하여 얻은, 첨예한 침상을 가지는 성게모양 구조의 α-MnO₂(Fig. 7(a) 참조)를 리튬화하고 열처리 온도를 변화시켜 제조한 LiMn₂O₄는 열처리 온도가 높을수록 침상의 첨예도가 덜한 상태, 즉 나노로드의 직경이 증가하는 상태로 나타나며, 최종적으로 900 °C 열처리한 경우에는 거의 나노입자들이 응집된 거대 클러스터형(평균직경 10 μm 정도)으로 나타난다. 즉 열처리를 통해 나노로드 결정상의 성장이 이루어지는 것으로 생각할 수 있다. 또한 MnO₂의 결정상 및 열처리 온도에 따른 LiMn₂O₄의 결정성을 보면(Fig. 8(a) 참조) 거의 모두 동일한 스피넬 구조를 가짐을 알 수 있다. 단 β-MnO₂와 γ-MnO₂로부터 750 °C 열처리하여 제조한 경우에는 약간의 LiMn₂O₃(2θ=33°에서) 불순물이 검출되어 고상반응의 불완전성[13]을 보여주고 있다. 또한 α-MnO₂를 lithiation하고 열처리(750 °C,

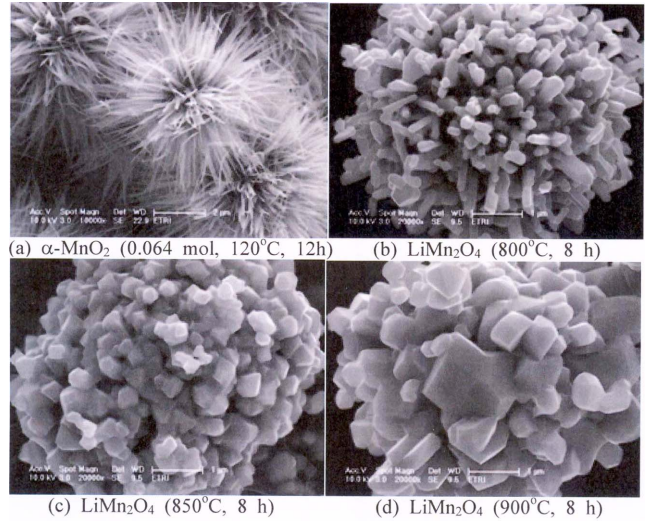


Fig. 7. SEM images of LiMn₂O₄ prepared from (a) the hydrothermally synthesized MnO₂ through the lithiation and thermal treatment at (b) 800 °C, (c) 850 °C, and (d) 900 °C.

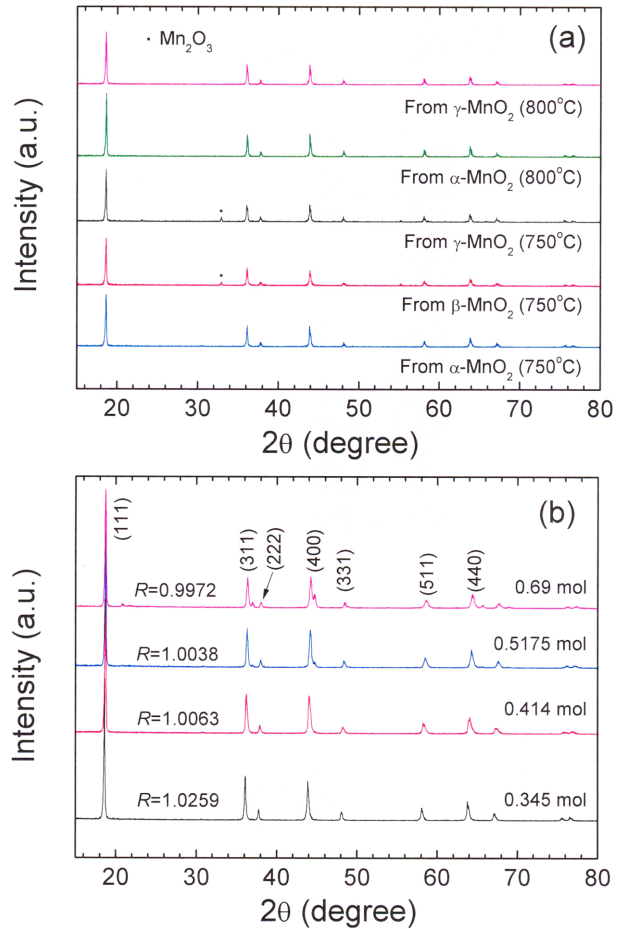


Fig. 8. XRD patterns of LiMn₂O₄ powders prepared by the lithiations of (a) nanorod-clustered MnO₂ with different phases and heat treatment temperatures and of (b) nanorod-clustered β-MnO₂ with different concentrations of lithiation agent (Li₃H₃O₂·H₂O).

800 °C)하여 제조한 LiMn₂O₄에 대한 XRD 패턴을 Rietveld법으로 계산하여 리튬화 정도를 확인한 결과, 750 °C 열처리한 경우에는

$\text{Li}_{1.01}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (격자상수 $a=8.238\text{\AA}$), 800°C 열처리한 경우에는 $\text{Li}_{0.81}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (격자상수 $a=8.243\text{\AA}$)의 양론식을 나타내었다. 즉 800°C 열처리한 경우에는 스피넬 화합물의 리튬화가 충분히 형성되지 못하였음을 알 수 있다.

그러나 Fig. 8(b)의 시료와 XRD 패턴에 대해 각각 원소분석법과 Rietveld 해석을 통해 격자상수 a 와 리튬 함량을 조사해 보면, 800°C 열처리한 경우에도 리튬화제(lithiating agent) $\text{LiC}_3\text{H}_3\text{O}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 농도를 증가시키기에 따라 리튬화가 충분히 진행됨을 알 수 있다. 즉 리튬화제의 농도가 0.345 mol부터 0.5175 mol로 증가함에 따라 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 의 x 값은 1.11부터 1.53으로 증가하는 반면 격자상수 a 는 8.241\AA 부터 8.185\AA 로 감소한다. 리튬 함량의 증가에 따른 격자상수 a 의 감소는 더 많은 리튬이 망간원소 위치를 차지할 수 있음을 의미하는 것으로 Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 의 산화상태 변화에 중요한 요소로 작용할 수 있다. 이것은 스피넬 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 에 대한 사이클릭 볼타메트릭(cyclic voltammetry) 결과 나타나는 2쌍의 산화환원 피크[11,13], 즉 리튬이온이 tetrahedral site(8a)의 반쪽과 나머지 반쪽으로부터 탈리/삽입되고 Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 는 octahedral site(16d)의 위치에서 치환되는 산화환원반응 메카니즘과 연관된다. 또한 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 에 대한 XRD 패턴(JCPDS no. 89-0118의 LiMn_2O_4 표준 패턴 참조)에 있어서, (311) 평면과 (400) 평면에 해당하는 피크의 강도비(peak intensity ratio) $R=(311)/(400)$ 가 정방형 스피넬 구조로부터 tetragonal 방향으로 왜곡(distortion)되는 정도에 해당하는 변수[10]이므로, 그림의 R 값을 비교하면 리튬화제가 고농도일수록 $R=1$ 에 가까운 값을 나타내기 때문에 정방형 스피넬 구조에 더욱 접근함을 알 수 있다.

Fig. 9와 같은 충방전 곡선에서도 이러한 메카니즘과 연관되는 전기화학적 특성을 발견할 수 있다. 우선 $\beta\text{-MnO}_2$ 로부터 리튬화제 농도를 변화시키고 800°C 열처리한 시료의 충방전 특성에서는 4V 전후에서 2개의 평탄영역이 뚜렷하게 나타나는데, 이것은 스피넬 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 에 대한 전형적인 리튬이온 탈리/삽입[13]에 해당되며, 0.2 C-rate 방전 시 120 mAh/g을 초과하는 높은 방전용량을 보인다. 그러나 $\alpha\text{-MnO}_2$ 와 $\gamma\text{-MnO}_2$ 상으로부터 제조된 스피넬 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 는 상기 경우보다 약 0.2 V 정도 내부저항에 의한 전압강하(IR drop)가 일어나고 이에 따라 평탄전압도 낮아지고 평탄용량이 감소한다. 이것

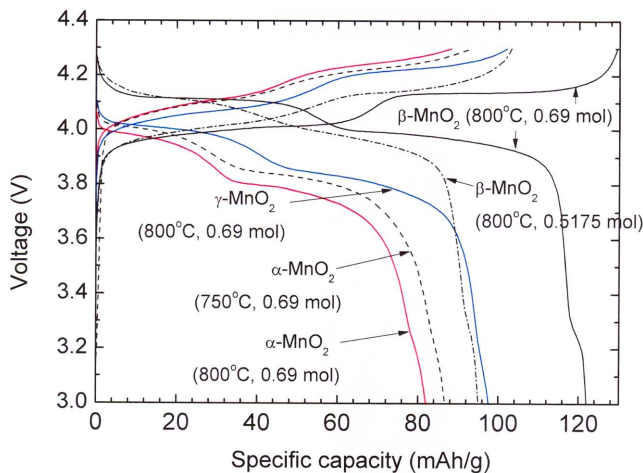


Fig. 9. Initial charge-discharge profiles of LiMn_2O_4 prepared from various MnO_2 phases. The temperatures and the moles in the parentheses indicate the heat treatment temperature and the concentration of lithiation agent ($\text{LiC}_3\text{H}_3\text{O}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), respectively.

은 MnO_2 의 여러 가지 상 중에 $\beta\text{-MnO}_2$ 상이 가장 전기화학적인 활성이 높은 사실[18-22]과 일치한다. 즉 스피넬 LiMn_2O_4 를 제조하는 전구체로서 나노로드 클러스터형 MnO_2 를 사용하는 경우에는, 전구체의 결정성에 의한 영향이 최종 활물질인 스피넬 LiMn_2O_4 에 반영될 수 있다는 의미이다. 물론 전구체 MnO_2 의 합성조건에 따라 $\gamma\text{-MnO}_2$ [11]나 나노로드상 $\alpha\text{-MnO}_2$ [13]가 우수한 충방전 특성을 나타내는 경우도 있으나, 본 연구에서 채택한 반응물과 수열합성 조건 및 리튬화와 열처리 과정을 통한 나노로드 클러스터형 LiMn_2O_4 소재는 $\beta\text{-MnO}_2$ 전구체로부터 제조되는 경우에 가장 활성이 높음을 알 수 있다. 또한 이상의 논의에 의해 이러한 $\beta\text{-MnO}_2$ 전구체를 제조하는 합성조건 최적화 작업도 진행할 수 있을 것이다.

5. 결 론

이상에서, $\text{MnSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 와 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 의 수열반응에 의해 여러 가지 상을 갖는 나노로드 클러스터형 MnO_2 전구체를 제조하고 그 morphology와 결정성을 분석하였다. 또한 각 전구체를 사용하여 $\text{LiC}_3\text{H}_3\text{O}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 에 의한 리튬화 및 열처리 과정을 거쳐 나노로드 클러스터 형상의 스피넬계 LiMn_2O_4 를 제조하고 리튬이온전지 양전극으로서의 특성을 조사하였다. 수열반응, 리튬화 반응 및 열처리 조건 등에 따라 다양한 특성을 갖는 리튬-망간 산화물을 제조할 수 있으나, 나노로드 클러스터형 $\beta\text{-MnO}_2$ 를 Li:Mn 몰비가 1:1로 조정되고 800°C 열처리하여 얻은 LiMn_2O_4 의 경우가 가장 우수한 전기화학적 활성을 나타내었으며, 이는 $\beta\text{-MnO}_2$ 자체의 전기화학적 활성이 그대로 반영되었기 때문이다.

감 사

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 나노기반 정보에너지 사업본부 - 신기술융합형 성장동력사업의 지원을 받아 수행된 연구입니다(2010K000987).

참고문헌

1. Curtis, C. J., Wang, J. and Schulz, D. L., "Preparation and Characterization of LiMn_2O_4 Spinel Nanoparticles as Cathode Materials in Secondary Li Batteries," *J. Electrochem. Soc.* **151**, A590-A598(2004).
2. Li, N., Patrissi, C. J., Che, G. and Martin, C. L., "Rate Capabilities of Nanostructured LiMn_2O_4 Electrodes in Aqueous Electrolyte," *J. Electrochem. Soc.* **147**, 2044-2049(2000).
3. Li, X., Cheng, F., Guo, B. and Chen, J., "Template-Synthesized LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ Nanotubes as the Cathode Materials of Lithium Ion Batteries," *J. Phys. Chem. B* **109**, 14017-14024(2005).
4. Luo, J.-Y., Cheng, L. and Xia, Y.-Y., " LiMn_2O_4 Hollow Nanosphere Electrode Material with Excellent Cycling Reversibility and Rate Capability," *Electrochem. Commun.* **9**, 1404-1409(2007).
5. Luo, J.-Y., Xiong, H.-M. and Xia, Y.-Y., " LiMn_2O_4 Nanorods, Nanothorn Microspheres, and Hollow Nanospheres as Enhanced Cathode Materials of Lithium Ion Battery," *J. Phys. Chem. C* **112**, 12051-12057(2008).
6. Cao, A. M., Hu, J. S., Liang, H. P. and Wan, L. J., "Self-Assem-

- bled Vanadium Pentoxide (V₂O₅) Hollow Microspheres from Nanorods and Their Application in Lithium-ion Batteries,' *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **44**, 4391-4395(2005).
7. Wang, X. and Li, Y., "Rational Synthesis of α -MnO₂ Single-Crystal Nanorods", *Chem. Commun*, 764-765(2002).
 8. Wang, X. and Li, Y., "Selected-Control Hydrothermal Synthesis of α - and β -MnO₂ Single Crystal Nanowires", *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 2880-2881(2002).
 9. Yuan, J., Li, W.-N., Gomez, S. and Suib, S. L., "Shape-Controlled Synthesis of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve Three-Dimensional Nanostructures", *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 14184-14185(2005).
 10. Thackeray, M. M., "Manganese Oxides for Lithium Battery", *Prog. Solid State Chem.*, **25**, 1-71(1997).
 11. Bao, S.-J., Li, C.-M., Li, H.-L. and Luong, J. H. T., "Morphology and Electrochemistry of LiMn₂O₄ Optimized by Using Different Mn-Sources", *J. Power Sources* **164**, 885-889(2007).
 12. Jiang, C. H., Dou, S. X., Liu, H. K., Ichihara, M. and Zhou, H. S., "Synthesis of Spinel LiMn₂O₄ Nanoparticles through One-Step Hydrothermal Reaction", *J. Power Sources* **172**, 410-415 (2007).
 13. Fang, H., Li, L., Yang, Y., Yan, G. and Li, G., "Low-Temperature Synthesis of Highly Crystallized LiMn₂O₄ from Alpha Manganese Oxide Nanorods", *J. Power Sources* **184**, 494-497(2008).
 14. Shaju, K. M. and Bruce, P. G., "A Stoichiometric Nano-LiMn₂O₄ Spinel Electrode Exhibiting High Power and Stable Cycling", *Chem. Mater.* **20**, 5557-5562(2008).
 15. Kim, D. K., Muralidharan, P., Lee, H.-W., Ruffo, R., Yang, Y., Chan, C. K., Peng, H., Huggins, R. A. and Cui, Y., "Spinel LiMn₂O₄ Nanorods as Lithium Ion Battery Cathodes", *Nano Lett.* **8**, 3948-3952(2008).
 16. Hosono, E., Kudo, T., Honma, I., Matsuda, H. and Zhou, H., "Synthesis of a Single Crystalline Spinel LiMn₂O₄ Nanowires for a Lithium Ion Battery with High Power Density", *Nano Lett.* **9**, 1045-1051(2009).
 17. Cho, J., "VO_x-coated LiMn₂O₄ nanorod clusters for lithium battery cathode materials", *J. Mater. Chem.* **18**, 2257-2261(2008).
 18. Tang, W., Yang, X., Liu, Z. and Ooi, K., "Preparation of β -MnO₂ Nanocrystal/Acetylene Black Composites for Lithium Batteries", *J. Mater. Chem.* **13**, 2989-2995(2003).
 19. Luo, J.-Y., Zhang, J.-J. and Xia, Y.-Y., "Highly Electrochemical Reaction of Lithium in the Ordered Mesoporous β -MnO₂", *Chem. Mater.* **18**, 5618-5623(2006).
 20. Jiao, F. and Bruce, P. G., "Mesoporous Crystalline β -MnO₂-A Reversible Positive Electrode for Rechargeable Lithium Batteries", *Adv. Mater.* **19**, 657-660(2007).
 21. Kim, I. Y., Ha, H.-W., Kim, T. W., Paik, Y., Choy, J.-H. and Hwang, S.-J., "Origin of Improved Electrochemical Activity of β -MnO₂ Nanorods: Effect of the Mn Valence in the Precursor on the Crystal Structure and Electrode Activity of Manganates", *J. Phys. Chem. C* **113**, 21274-21282(2009).
 22. Huang, X., Lv, D., Zhang, Q., Chang, H., Gan, J. and Yang, Y., "Highly crystalline Macroporous β -MnO₂: Hydrothermal Synthesis and Application in Lithium Battery", *Electrochim. Acta* **55**, 4915-4920(2010).