Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 14, No. 3, 2011, 184-190
http://dx.doi.org/10.5229/JKES.2011.14.3.184

실리카 템플레이트를 이용하여 다공성 중공형태를 갖는 $LiMn_2O_4$ 합성 및 전기화학적 특성 연구

류성현 · 류광선*

울산대학교 화학과

(2011년 8월 22일 접수 : 2011년 8월 30일 채택)

Synthesis and Electrochemical Performance of Mesoporous Hollow Sphere Shape $LiMn_2O_4$ using Silica Template

Seong-Hyeon Ryu and Kwang-Sun Ryu*

Department of Chemistry, University of Ulsan, Daehak-ro 93, Nam-gu, Ulsan 680-749, Korea

(Received August 22, 2011 : Accepted August 30, 2011)

초 록

다공성 중공형태의 $LiMn_2O_4$는 실리카 템플레이트과 침전법에 의해 합성되었다. 합성한 $LiMn_2O_4$는 나노사이즈의 1차입자를 가지며 다공성 중공형태를 가지고 있었다. 실리카 템플레이트의 제거는 NaOH를 이용하여 화학적 에칭법이 사용되었다. NaOH의 농도를 높여줌에 따라 망간산화물 입자 크기가 증가 하며 다공성의 중공구가 형성되었다. X-선 회절 분석을 통하여 합성된 $LiMn_2O_4$는 *Fd3m*의 공간 그룹을 가지는 스피넬 구조가 형성된 것을 확인 할 수 있었다. 실리카와 망간염의 비율을 높여주었을 경우 합성된 $LiMn_2O_4$는 1차입자의 크기는 감소한다. 실리카와 망간염의 비율이 1 : 9 이상인 경우에서 마이크론 단위의 정방정계의 $LiMn_2O_4$가 합성되었다. 다공성 중공형태의 $LiMn_2O_4$의 전기화학적 특성을 평가하기 위하여 2032형태의 코인셀을 제작하여 충/방전 테스트를 하였다. 나노사이즈의 1차입자를 가진 시료의 경우에는 마이크론 사이즈의 1차입자를 가진 시료보다 용량은 낮았지만 용량유지율은 향상되는 것 확인 할 수 있었다.

Abstract : $LiMn_2O_4$ with mesoporous hollow sphere shape was synthesized by precipitation method with silica template. The synthesized $LiMn_2O_4$ has nanosized first particle and mesoporous hollow sphere shape. Silica template was removed by chemical etching method using NaOH solution. When the concentration of NaOH solution was increased, first particle size of manganese oxide was decrease and confirmed mesoporous hollow shpere shape. X-ray diffraction(XRD) patterns revealed that the synthesized samples has spinel structure with *Fd3m* space group. In case the ratio of silica and maganese salt increased, the size of first particles was decreased. The tetragoanal $LiMn_2O_4$ with micron size was synthesized at ratio of silica and manganese salt over 1 : 9. The prepared samples were assembled as cathode materials of Li-ion battery with 2032 type coin cell and their electrochemical properties are examined by charge-discharge and cyclic performance. Electrochemical measurements show that the nano-size particles had lower capacity than micron-size particles. But, cyclic performance of nano-size particles had better than that of micron-size particles.

Keywords : Mesoporous hollow sphere, $LiMn_2O_4$, Cathode, Li-ion battery

*E-mail: ryuks@ulsan.ac.kr

1. 서 론

현재 리튬이차전지는 노트북, 휴대폰 등의 휴대용 디지털기기 제품뿐만 아니라 전기자전거, 전기스쿠터, 전기자동차등에 응용이 확대되고 있다.[1,2] 리튬이차전지는 양극, 음극, 전해액, 분리막으로 이루어지는데 이 중에서 양극의 특성이 전지전체의 특성에 많은 영향을 미치기 때문에 양극의 종류와 그 특성을 향상시키기 위한 연구가 활발하게 진행 중에 있다. 리튬이차전지의 양극 소재는 층상구조와 스피넬 구조 그리고 올리빈 구조를 대표적으로 들 수 있다. 층상구조는 $LiMO_2$(M = Co, Ni, Mn, 기타 등등)의 형태를 가지고 있는데, 이 중에서 현재 가장 많이 사용되는 $LiCoO_2$를 대표적으로 들 수 있다. $LiCoO_2$의 경우 합성이 쉽고 구조적 안정성이 좋아 수명 특성이 좋으며 높은 전압평탄구간을 갖고 있다. 하지만 Co의 가격이 높아 제조단가가 높고 강한 독성 때문에 환경적으로 많은 문제가 있다.[3] 환경적인 측면과 가격적인 측면을 대체하기 위하여 스피넬 구조의 $LiMn_2O_4$와 올리빈 구조의 $LiFePO_4$에 대한 연구가 진행 중이다. 올리빈 구조는 안정적인 구조로 수백사이클이 지나도 용량의 감소가 일어나지 않으나, 방전전압이 3.4 V로 낮고 전기전도도가 낮은 단점이 있다.[4] 이에 비해 스피넬구조의 $LiMn_2O_4$의 경우에는 가격적, 환경적 측면과 더불어 열적 안정성이 뛰어나다는 장점을 가지고 있기 때문에 전기자동차용 리튬이차전지의 양극 소재로 각광받고 있다. $LiMn_2O_4$의 단점으로는 가역용량이 120 mAh/g으로 $LiCoO_2$보다 낮고 사이클 진행에 따라 용량의 감소가 발생하며, 특히 고온에서 수명 특성이 크게 저하된다는 단점을 가지고 있다. 이러한 수명 특성의 저하의 원인으로 Jahn-Teller 뒤틀림 현상과 전해액 내에 망간의 용출 그리고 구조적 불안정이 있다. 스피넬 구조에서는 Mn^{3+}와 Mn^{4+}가 존재하는데 Mn^{4+}의 경우 입방구조를 나타내고 Mn^{3+}는 정방정계의 구조를 가지고 있다. 스피넬 구조에서 망간 이온에 의해 입방구조에서 정방정계의 구조로 변하는 것이 Jahn-Teller 뒤틀림이다. Jahn-Teller 뒤틀림에 의한 구조적 불안정은 사이클이 진행됨에 따라 활물질의 수축과 팽창이 반복되면서 미세 변형과 구조의 붕괴들이 발생하여 전극의 용량이 감소하게 된다.[5]

이러한 단점을 해결하기 위해 스피넬 구조의 물질을 나노화 하는 연구가 진행 중이다. 나노화는 나노 입자, 나노선, 중공구, 다공성의 형태로 진행되고 있다.[6-9] 이 중에서 다공성 중공형태의 물질들은 큰 표면적을 가지고 있어 높은 전류 밀도를 가질 수 있고 리튬의 삽입/탈리되는 경로가 짧아지며, 많은 기공은 전해액에서의 리튬이온의 흐름을 좋게하며, 리튬 삽입/탈리시 일어나는 부피 팽창의 버퍼역할을 하는 장점이 있다. 하지만 망간의 용출을 촉진하는 역할을 하는 단점도 있다.[10] 이러한 단점은 고결정성을 부여하여 해결할 수 있다는 것이 보고되고 있다. 고결정성은 결정학 구조의 안정성의 증대로 인해 충방전시 수명특성이 증대를 야기시킨다.[11]

본 연구에서는 실리카 템플레이트를 이용하여 나노입자로 이루어진 다공성 중공형태의 $LiMn_2O_4$를 합성하고, 이의 미세구조 및 결정성을 XRD, FE-SEM을 이용하여 분석하였으며 충/방전 용량 측정과 수명특성 측정을 통하여 전기화학적 특성도 알아보았다.

2. 실 험

본 실험에서는 하드 템플레이트(hard template)로 실리카를 활용하여 다공성 중공형태의 $LiMn_2O_4$를 합성하였으며, 실험변수를 실리카와 망간염의 비율로 하기 위하여 반응온도, 반응기의 회전속도, 암모니아, 열처리 온도 등 다른 합성변수들은 고정시켜 제조하였다. 실리카의 합성은 Stöber법을 이용하여 준비하였다.[12] 먼저 준비한 실리카 1 g을 증류수 100 ml에 넣고 초음파분산기(NXP-1505P; 60 Hz)를 이용하여 2시간 동안 분산시켜 실리카 콜로이드를 얻는다. 교반기(Eurostar; Ika)를 이용하여 실리카 콜로이드를 1000RPM으로 교반시키고, $MnSO_4{\cdot}H_2O$(Samchun Chemical, 99+%)을 150 ml의 증류수에 용해시킨 용액과 NH_4OH(Daejung Chemical, 25~28%)가 혼합된 150 ml의 용액을 용액공급기(BT100-1L; Longer pump)를 이용하여 0.5 ml/min의 속도로 각각 첨가하였다. 이때 항온조를 이용하여 반응온도를 50°C로 유지시켜 주었다. 실리카와 망간염의 비율은 1 : (3~9)로 하였다. 반응이 완료된 용액은 필터링 후 증류수와 에탄올을 이용하여 세척하여 분말을 얻고, 이를 70°C 오븐에서 10시간을 건조시켜 실리카-망간수산화물을 얻었다. 얻어진 실리카-망간산화물은 1.5°C/min으로 400°C까지 승온하고 3시간을 유지시켜 소결시켜 주었다. 소결시킨 실리카-망간산화물을 NaOH(0.1, 0.5, 1 M)에서 2일동안 담그어 화학적에칭법으로 실리카를 제거시켜 다공성 중공형태의 망간산화물을 얻은 후, $LiOH{\cdot}H_2O$(Aldrich; 98%)와 화학량론적으로 혼합하여 450°C에서 5시간 하소시킨 후 800°C에서 5시간 소결시켜 중공구의 $LiMn_2O_4$를 얻었다. 합성된 다공성 중공형태의 $LiMn_2O_4$의 미세구조 및 결정성의 관찰을 위해 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope; Supra-40 & JSM-6500F) 및 XRD (X-Ray Diffraction, Rigaku-Ultra-X)이 사용되었다.

전기화학적 특성을 위해 양극 활물질과 도전재(Super P), 결합제(폴리비닐리덴플루오라이드, PVdF)를 85 : 7.5 : 7.5의 중량 비로 N-methyl-2-pyrrolidone에 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 준비된 슬러리를 닥터블

레이드를 사용하여 알루미늄 호일에 균일하게 도포하고, 100°C에서 2시간 이상 건조하여 양극을 제조하였다. 리튬 호일을 음극으로 하며, 다공성 폴리프로필렌(polypropylene)막을 분리막(separator)으로 사용하고 전해액으로는 에틸렌카보네이트(EC), 디에틸렌카보네이트(DEC), 에틸메틸카보네이트(EMC)가 부피비로 3 : 2 : 5로 혼합된 용매에 $LiPF_6$가 1.5 M의 농도로 용해되어 있는 액체 전해액(TECHNO SEMICHEM)을 사용하여 아르곤 기체가 채워진 진공 글러브 박스에서 전지 제조 공정에 따라 2032 코인셀을 제조하였다. 전기화학적 특성은 위와 같이 제조된 코인 셀을 WonAtech사의 충방전기를 이용하여 3.0 V에서 4.3 V까지 실온에서 0.1C로 충전 및 방전 용량측정과 0.1C로 충전 후 1C로 방전하여 50 cycle의 수명특성을 측정하였다.

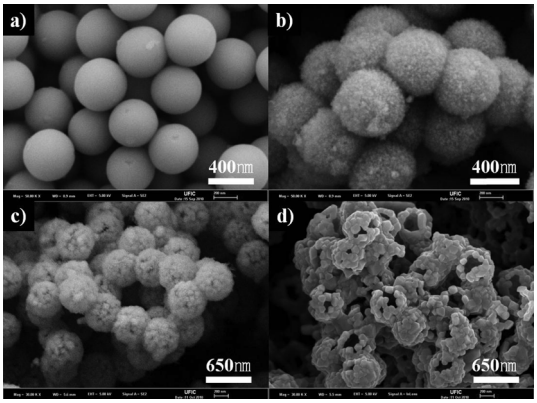

Fig. 2. FE-SEM images of (a) SiO_2 template, (b) after precipitation method, (c) after calcinations and NaOH treatment, and (d) mesoporous hollow sphere shape $LiMn_2O_4$.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 다공성 중공형태를 갖는 $LiMn_2O_4$의 합성 과정이다. Stöber법에 의해 합성된 실리카의 표면에는 실란올(Si-OH)그룹이 포함되어 있어 친수성 상태이다. 물속에 녹아 있는 Mn 이온은 친수성의 실리카의 표면으로 접근하게 된다. 그리고 NH_4OH는 부분적으로 NH^{4+}와 OH^-로 해리되는데, 여기서 해리된 $2OH^-$와 Mn^{2+}는 이온결합을 하여 $Mn(OH)_2$가 형성되어 실리카의 표면에서 침전된다. 그리고 실리카를 화학적 에칭법을 통해 제거하여 망간산화물을 얻고, 리튬과 반응시켜 다공성 중공형태를 갖는 $LiMn_2O_4$를 얻을 수 있다.

다공성 중공형태를 갖는 $LiMn_2O_4$를 합성하는 과정에 따라 형상의 변화를 FE-SEM 관찰을 통해 알아 보았다. Fig. 2는 다공성 중공형태를 갖는 $LiMn_2O_4$ 합성 과정 중의 FE-SEM 이미지이다. Stöber법에 의해 합성된 실리카(a)는 350~400 nm 부근의 매끈한 표면의 구형의 형태를 가지고 있다. 이에 반해 실리카 표면에 망간수산화물을 침전시킨 시료 (b)는 아주 미세한 입자로 실리카가 덥혀있는 것을 확인 할 수 있다. 합성한 망간 수산화물은 나노급의 크기를 가지는 것을 확인할 수 있다. 앞의 시료를 400°C로 열처리 하여 망간수산화물을 산화물로 형성 시킨 후 NaOH로 실리카를 제거한 전구체 (c)는 중공형태를 유지하고 있으며 1차입자는 50~100 nm의 크기를 가지고 있다. 이는 400°C에서의 열처리 과정을 지남에 따라 나노급의 입자들이 성장을 한 것으로 여겨진다. 또한 실리카의 표면을 잘 둘러싸고 있던 입자들이 성장하면서 세공을 형성하게 되고 이 세공은 NaOH용액이 더욱 잘 침투하여 실리카를 녹여내는 역할을 하게 된다. 리튬과 혼합후 열처리한 시료 (d)의 경우는 다공성 중공형태를 유지하고 있으나 고온에서 리튬과 열처리하는 과정에서 입자는 더욱 성장하여 100~150 nm의 크기로 성장하였고 전구체를 준비하는 과정에서 생긴 세공은 더욱 커진 것을 확인할 수 있다. 이러한 중공형태와 입자간의 세공은 전해액의 침투력을 높여주나 나노급의 입자크기등으로 인해 리튬 삽입/탈리 시의 활성사이트의 증가는 전해액과의 부반응 증가에 따라 수명특성이 감소하게 되며 나노입자간의 접촉이 증가하여 저항이 증가하는 부작용이 있을 수 있다.

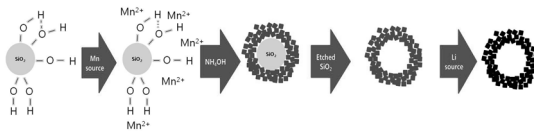

Fig. 1. Schematic illustration for the synthetic method of mesoporous hollow sphere shape $LiMn_2O_4$ using silica template.

다공성 중공형태를 갖는 $LiMn_2O_4$를 합성하기 위해 실리카를 제거하는 과정이 가장 중요하다. 일반적으로 침전법을 사용하면 pH 조절을 위하여 NaOH를 사용하게 된다. 하지만 NaOH는 실리카를 에칭시켜 제거 시키기 때문에 NH_4OH만을 이용하여 망간이온을 침전 시켰다. 실리카의 제거시 NaOH와 HF를 이용하는 선행연구가 보고되고 있다.[13,14] HF의 경우에는 망간수산화물 또한 제거 하기 때문에 본 연구에서 실시되지 않았다. 그리고 망간의 경우 다양한 상의 MnO_2를 가지고 있기 때문에 pH의 변화에 민감하다. 침전된 실리카-망간수산화물을 건조하여 NaOH용액에 담그게 되면 실리카는 제거되지만 망간산화물의 경우에는 입자형태에서 판형으로 변하게 된다. 실리카-망간수산화물을 400°C로 하소시켜 망간수산화물을 망간산화물의 안정한 상태로 형성 시키는 동시에 불순물 또한 제거시켜 주었다.

NaOH의 농도(0.1, 0.5, 1.0 M)를 조절하여 실리카를 제거하였다. NaOH의 농도를 조절하는 것 이외에 NaOH 용액에 담그는 시간, 용액의 양, 시료의 양 등은 고정하였다. Fig. 3은 NaOH의 농도에 따른 실리카를 제거한 중공형태의 망간산화물의 FE-SEM 이미지이다. 세가지 시료 모두 구형의 형태는 유지 하고 있으며, 열처리를 통한 산화물로 형성시킨 후 NaOH용액에서 실리카를 제거시킨 뒤에 대부분의 망간산화물이 입자형태를 가지고 있지만 부분적으로 판상을 가지고 있다. 0.1 M의 NaOH 용액을 사용한 시료 (a ,b)의 내부에는 실리카가 완전히 제거되지 않았지만 실리카의 표면부터 에칭되어 실리카의 크기가 줄어든 것을 알 수 있다. 0.5 M의 NaOH 용액을 사용한 시료 (c ,d)의 경우에는 내부에 실리카가 완전히 제거 되었을 뿐만 아니라 망간산화물의 형태를 가장 잘 유지하고 있는 것을 알 수 있었다. 1.0 M의 NaOH 용액을 사용한 시료 (e, f)의 경우에는 실리카가 잘 제거되었을 뿐만 아니라 망간산화물 사이에 세공이 존재하여 전해액간의 반응 사이트를 증대시켜 줄 것이라고 기대된다. 넓은 표면적의 $LiMn_2O_4$를 합성하기 위해서는 1.0 M의 NaOH를 사용하는 것이 적합한 것을 알 수 있었다.

다공성 중공형태를 갖는 $LiMn_2O_4$를 합성하는 과정에 따라 결정의 변화를 XRD 분석을 통해 알아 보았다. Fig. 4는 다공성 중공형태를 갖는 $LiMn_2O_4$ 합성 과정 중의 X-선 회전 패턴이다. Stöber법으로 준비된 실리카의 경우에는 20~25° 사이에서의 완만한 피크로 보아 비결정질을 가지고 있음을 확인하였다. 그리고 망간수산화물을 침전시킨 후에는 비결정질의 실리카를 함유하고 30~35° 사이에서 $Mn(OH)_2$의 피크가 나타난다. 이 피크가 매우 완만한 것을 보아 결정성이 매우 낮고 FE-SEM

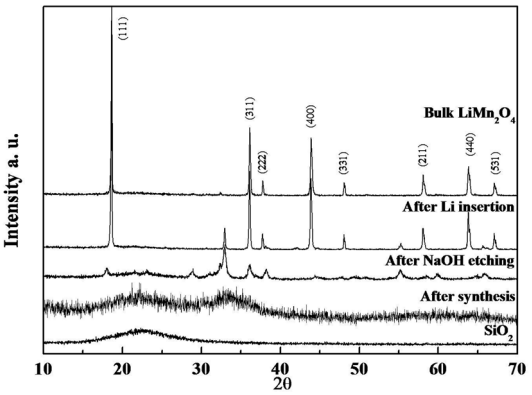

Fig. 4. XRD patterns of mesoporous hollow sphere shape $LiMn_2O_4$ using silica template.

결과와 같이 입자의 크기가 작은 것을 확인할 수 있다. 400°C로 열처리 한 후 NaOH로 에칭한 시료는 Mn_3O_4의 피크를 나타내고 있다. 이 때 망간의 산화수는 3개의 2+가 1개의 2+와 2개의 3+상태로 산화수가 증가한 것을 알 수 있었다. 망간의 가장 안정한 산화상태의 2+에서 3+로 산화수로의 증가는 NaOH용액에서 실리카를 제거하는 과정에서 과량의 OH^-와 Mn^{2+}가 반응하거나 400°C에서 열처리하는 과정에서 공기중의 산소와 반응한 것으로 생각된다. 이 결과를 FE-SEM 이미지와 비교하여 보면 NaOH용액을 통해 에칭한 후에 입자 형태의 망간산화물과 판상의 망간산화물이 존재하는 것을 알 수 있다. 여기서 판상의 망간 산화물이 MnO_2로 여겨진다. 이후 리튬과 화학량론적으로 혼합하여 열처리한 시료에

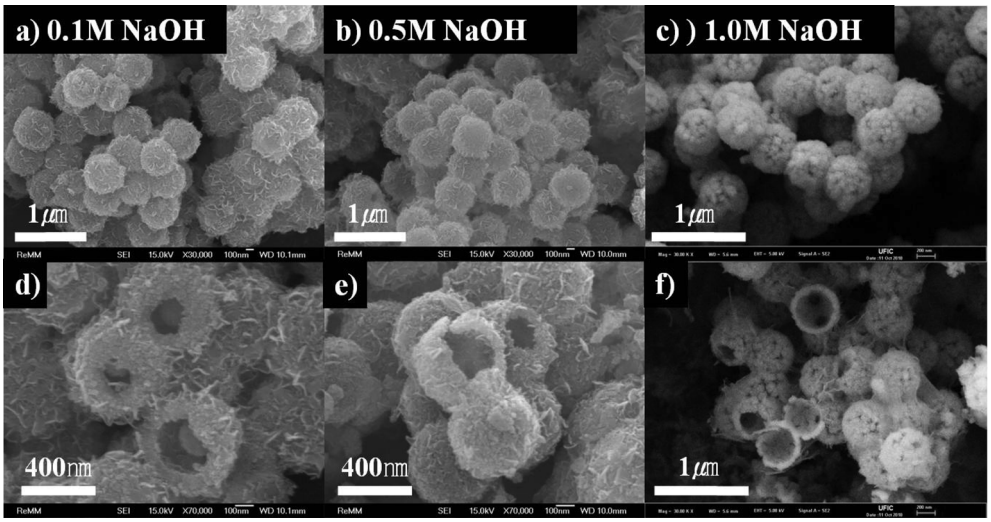

Fig. 3. FE-SEM images of silica template remove concentration of NaOH. (a, d) 0.1 M, (b, e) 0.5 M, and (c, f) 1.0 M.

서는 *Fd3m*의 공간그룹을 갖는 스피넬의 $LiMn_2O_4$가 형성된 것을 알 수 있다.

실리카와 망간염의 비율이 다공성 중공형태의 $LiMn_2O_4$에 미치는 영향을 알아 보았다. 합성의 조건 중 실리카와 망간염의 비율을 1 : (3.0, 4.5, 6.0, 7.5, 9.0)로 변화시켰으며 이에 따라 NH_4OH의 첨가량 또한 조절하였다. Fig. 5는 실리카와 망간염의 비율에 따른 $LiMn_2O_4$의 FE-SEM이미지이다. 망간염의 비율이 증가할수록 $LiMn_2O_4$의 1차입자의 크기는 줄어 들고 입자 수는 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 침전법에서 입자의 크기는 금속이온 농도가 증가함에 따라 감소하게 되기 때문이다. 금속이온의 농도가 증가함에 따라 과포화 정도가 높아져 많은 수의 핵이 생성된다. 상대적으로 묽은 용액에선 큰입자가 생성된다. 그리고, 다공성 중공형태의 $LiMn_2O_4$의 경우 일반적인 침전법으로 합성한 $LiMn_2O_4$ (Fig. 5(f))보다 매우 작은 크기를 가지는 것을 알 수 있었다. 중공의 존재가 열처리 시 입자성장을 억제 한 것으로 생각되었다. 그러나 실리카와 망간염의 비율이 1 : 9(Fig. 5(e))의 경우 나노급의 1차 입자도 존재하지만 마이크론 단위의 1차 입자도 존재 하는 것을 알 수 있다. 이로 인해 다공성 중공형태의 $LiMn_2O_4$의 합성을 하기 위해서는 실리카와 망간염의 비율이 1 : 9 이하에서 합성하는 것이 바람직 한 것을 알 수 있었다.

실리카와 망간염의 비율에 따라 합성한 다공성 중공형태의 $LiMn_2O_4$를 2032형 코인셀로 제작하여 전기화학적 특성을 측정하였다. Fig. 6은 다공성 중공형태의 $LiMn_2O_4$를 0.1CC-0.05CV으로 충전한 후 0.1C로 방전한 그래프이다. 실리카와 망간염의 비율이 1 : 9인 시료의 경우에는 98 mAh/g의 용량이 나타났다. 하지만 방전전압이 4.1 V 이하에서 시작되고 약 4 V에서 변곡점이 나타나고 있으며, 3.8 V 이후에도 방전이 일어나는 것이 확인된다. 이러한 이유를 FE-SEM 이미지의 결과에서 유추하면 1 : 9의 비율의 경우에는 1차입자의 크기가 마이크론과 나노급의 두 종류가 존재하여 상대적으로 나노급의 1차입자의 경우에는 리튬의 삽입/탈리가 빠른 반면 마이크론의 입자는 리튬의 삽입/탈리가 상대적으로 느리다. 이 때문에 충전시 전지에 과전압이 걸려 방전전압이 낮아 진 것으로 여겨진다. 스피넬의 $LiMn_2O_4$의

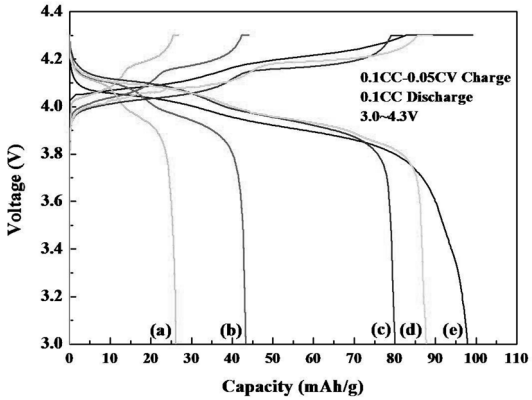

Fig. 6. Potential behaviors of lithium secondary battery with mesoporous hollow sphere shape $LiMn_2O_4$. Ratio of silica and manganese salt is (a) 1 : 3.0, (b) 1 : 4.5, (c) 1 : 6.0, (d) 1 : 7.5, and (e) 1 : 9 during the 1st discharge and charge.

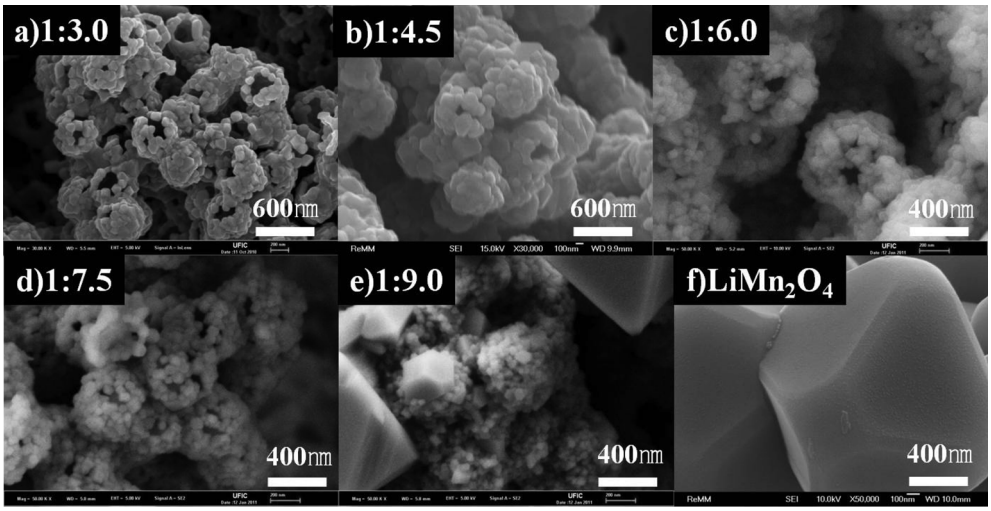

Fig. 5. FE-SEM images of mesoporous hollow sphere shape $LiMn_2O_4$. Ratio of silica and manganese salt is (a) 1 : 3.0, (b) 1 : 4.5, (c) 1 : 6.0, (d) 1 : 7.5, and (e) 1 : 9. (f) is bulk $LiMn_2O_4$.

경우에는 8a 사면체 자리에 리튬이온이 위치 하게 되는데, 리튬이온의 약 50%가 탈리될 때까지는 주로 Mn의 평균 산화수에 의해 영향을 받으며 50% 이상의 리튬이온이 탈리 될 경우에는 Mn의 평균 산화수 뿐만 아니라 리튬이온의 탈리에 필요한 활성화에너지의 증가와 함께 8a 사면체 자리에 남아있는 나머지 리튬이온들의 재정렬에 의한 영향도 받게 되어 4.0~4.1 V 영역에서 두 개의 평탄전위가 나타난다. 모든 다공성 중공형태의 $LiMn_2O_4$는 스피넬 구조의 전기화학적 특성을 그대로 나타내고 있다. 다공성 중공형태의 $LiMn_2O_4$의 용량은 일반적으로 알려진 120 mAh/g보다 낮은 용량을 나타냈다. 다공성 중공형태 및 입자간의 세공에 의한 전해액의 침투로 인해 충/방전시 활성사이트의 증가로 인해 많은 용량을 기대하였지만 오히려 나노입자간의 접촉이 증가하여 저항의 증가 또는 전자전도도가 떨어짐에 의한 용량감소가 더 큰 것이라 사료된다. 양전극의 제조시 활물질, 도전재, 그리고 바인더 중 활물질의 양을 줄이고 도전재의 양을 늘려 전자전도도를 높여줌으로 용량의 구현은 이루어 지겠지만 에너지 밀도가 낮아지는 단점이 있을 것이다.

Fig. 7은 실리카와 망간염의 비율에 따라 합성한 다공성 중공형태의 $LiMn_2O_4$의 수명 특성 그래프 이다. 0.1C-0.05CV로 충전하여 1C로 방전하였다. 방전용량은 1C로 방전하였기 때문에 0.1C보다 낮은 용량을 구현하였다. 실리카와 망간염의 비율이 1 : 9인 경우 20.1%의 용량 감소가 일어난다. 하지만 나노사이즈의 입자크기를 가진 다공성 중공형태의 $LiMn_2O_4$의 경우에는 용량감소가 거의 없는 것을 확인 할 수 있다. 이러한 이유는 Jahn-Teller 뒤틀림으로 인한 용량감소는 Mn^{4+}에서의 입방

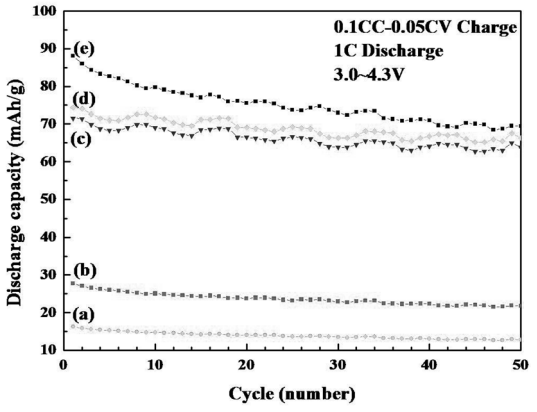

Fig. 7. Specific capacities and cycle performances of lithium secondary battery with mesoporous hollow sphere shape $LiMn_2O_4$. Ratio of silica and manganese salt is (a) 1 : 3.0, (b) 1 : 4.5, (c) 1 : 6.0, (d) 1 : 7.5, and (e) 1 : 9.

구조가 Mn^{3+}에 기인하는 정방정계의 구조로 변이하면서 일어하는 현상인데 나노사이즈의 입자의 경우에는 입방구조를 가지는 입자임을 FE-SEM 이미지 관찰에서 확인할 수 있다. 이에 반해 마이크론의 입자는 정방정계의 구조를 가지고 있어 Jahn-Teller 뒤틀림에 의한 용량감소가 일어나는 Mn^{3+}가 존재하고, 이는 전기화학적 반응 중에 전해액으로 용출되어 수명특성이 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 실리카와 망간염의 비율이 1 : 6.0 또는 1 : 7.5의 경우에는 50사이클이 지난 후에도 89.2%의 용량유지율을 보이고 있어 나노 사이즈의 1차 입자들의 충방전시 부피변화에 의한 용량감소가 줄어 들었음을 알 수 있었다.

4. 결 론

다공성 중공형태의 $LiMn_2O_4$를 합성하기 위해 실리카를 템플레이트로 사용하여 스피넬 물질을 침전법으로 합성하였다. 실리카 템플레이트는 0.5 M의 NaOH에서 2일 담근 경우 완전히 제거 되는 것을 확인 할 수 있었고, 농도를 높여 1.0 M의 NaOH를 이용하여 실리카를 제거할 경우 중공 형태에서 세공이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 합성된 $LiMn_2O_4$는 1차입자가 나노사이즈를 가지고 직경이 600~700 nm의 크기를 가지며 사이사이 세공이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. X-선 회절 분석을 통하여 실리카를 제거하여 얻은 다공성 중공형태의 $LiMn_2O_4$는 *Fd3m*의 공간그룹을 갖는 스피넬 구조인 것을 확인할 수 있었다. 실리카와 망간염의 비율을 조절하였을 경우 1차입자의 크기가 조절되었는데 망간염의 비율의 높아 질수록 얻어지는 $LiMn_2O_4$의 1차입자의 크기는 줄어드는 것을 확인하였다. 실리카와 망간염의 비율이 1 : 9를 넘어가게 되면 나노사이즈의 1차입자와 마이크론 사이즈의 1차입자가 얻어졌다. 충/방전 그래프를 통하여 실리카와 망간염의 비율을 달리한 그래프에서는 망간염의 비율이 낮을수록 낮은 용량을 나타내었다. 망간염의 비율이 낮아 1차입자가 크고 중공의 세공이 많이 존재하여 나노입자간의 접촉이 증가하여 저항의 증가 또는 전자전도도가 떨어짐에 의한 용량감소가 더 큰 것을 확인할 수 있었다. 수명 특성은 나노사이즈의 1차입자를 가지는 시료의 경우 마이크론 사이즈의 1차입자를 가지는 것보다 우수한 것을 확인할 수 있었다. 마이크론 사이즈의 1차입자는 정방정계의 구조를 가지고 있어 수명특성을 떨어뜨리는 영향을 주는 것을 수명 특성을 통해 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으

로 한국연구재단의 대학중점연구소 지원사업으로 수행된 연구임(2009-0093818).

참고문헌

1. J. W. Fergus, 'Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries' *J. Power Sources,* **195**, 939 (2010).
2. J. H. Ju and K. S. Ryu, 'Synthesis and electrochemical performance of $Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})_{0.8}(Ni_{0.5}Mn_{0.5})_{0.2}O_2$ with core-shell structure as cathode material for Li-ion batteries' *J. Alloy Compd.,* **509**, 7985 (2011).
3. T. A. Arunkumar, Y. Wu, and A. Manthiram, 'Factors Influencing the Irreversible Oxygen Loss and Reversible Capacity in Layered $Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O_2Li[M]O_2$ ($M = Mn_{0.5-y}Ni_{0.5-y}Co_{2y}$ and $Ni_{1-y}Co_y$) Solid Solutions' *Chem. Mater.,* **19**, 3067 (2007).
4. H. Liu, J. Xie, and K. Wang, 'Synthesis and characterization of nano-$LiFePO_4$/carbon composite cathodes from 2-methoxyethanol-water system' *J. Alloy Compd.,* **459**, 521 (2008).
5. M. Whittingham, 'Lithium batteries and cathode materials' *Chem. Rev. Soc.,* **104**, 4271 (2004).
6. C. J. Curtis, J. X. Wang, and D. L. Schulz, 'Preparation and characterization of $LiMn_2O_4$ spinel nanoparticles as cathode materials in secondary Li batteries' *J. Elctrochem. Soc.,* **151**, A590 (2004).
7. J. Y. Luo, H. M. Xiong and Y. Y. Xia, '$LiMn_2O_4$ nanorods, nanothorn microspheres, and hollow nanospheres as enhanced cathode materials of lithium ion battery' *J. Phys. Chem. C*, **112**, 12051 (2008).
8. A. M. Cao, J. S. Hu, H. P. Liang, and L. J. Wan, 'Self-assembled vanadium pentoxide (V_2O_5) hollow microspheres from nanorods and their application in lithium-ion batteries' *Angew. Chem., Int. Ed.,* **44**, 4391 (2005).
9. E. Kim, D. Son, T. C. Kim, J. Cho, B. Park, K. S. Ryu, and S. H. Chang, 'A mesoporous/crystalline composite material containing tin phosphate for use as the anode in lithium-ion batteries' *Angew. Chem., Int. Ed.,* **43**, 5987 (2004).
10. J. Luo, L. Cheng, and Y. Xia, '$LiMn_2O_4$ hollow nanosphere electrode material with excellent cycling reversibility and rate capability' *Electrochem. Comm.,* **9**, 1404 (2007).
11. K. Kanamura, K. Dokko, and T. Kaizawa, 'Synthesis of spinel $LiMn_2O_4$ by a hydrothermal process in supercritical water with heat-treatment' *J. Elctrochem. Soc.,* **152**, A391 (2005).
12. S. H. Ryu, S. G. Hwang, S. R. Yun, K. K. Cho, K. W. Kim, and K. S. Ryu, 'Synthesis and electrochemical characterization of silica-manganese oxide with a core-shell structure and various oxidation states' *Bull. Korean Chem. Soc.,* **32**, 2683 (2011).
13. X. Zhang, W. Yan, H. Yang, B. Liu, and H. Li, 'Gaseous infiltration method for preparation of three-dimensionally ordered macroporous polyethylene' *Polymer,* **49**, 5446 (2008).
14. X. Tang, Z-h. Liu, C. Zhang, Z. Yang, and Z. Wang, 'Synthesis and capacitive property of hierarchical hollow manganese oxide nanospheres with large specific surface area' *J. Power Sources,* **193**, 939 (2009).