

연소합성법에 의한 결함구조 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 제조와 하이브리드 커패시터 적용

김훈욱 · 선양국 · 이범석[†] · 진창수[†] · 신경희^{†,*}

한양대학교 에너지공학과, [†]한국에너지기술연구원 변환저장소재연구센터

(2010년 2월 1일 접수: 2010년 3월 31일 채택)

Synthesis of Defective-Structure $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ by Combustion Method and Its Application to Hybrid Capacitor

Hunuk Kim, Yang-Kook Sun, Bum-Suk Lee[†], Chang-Soo Jin[†], and Kyoung-Hee Shin^{†,*}

Department of WCU Energy Engineering, Hanyang University, 17 Haengdang-dong, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea

[†]Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-Dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received February 1, 2010 : Accepted March 31, 2010)

초 록

LiNO_3 , $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 그리고 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 출발물질로 하여 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 를 합성하였으며 합성방법은 연소합성법을 사용하였다. $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 는 400°C 이상의 열처리 온도에서 얻을 수 있었으나 400°C 로 열처리 하였을 때 Mn_2O_3 가 같이 존재하는 것을 관찰할 수 있었다. 400°C 에서 5시간동안 열처리한 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 를 3.7~4.4 V의 전압범위에서 1C-rate로 충방전 하였을 때 가장 좋은 첫 번째 방전용량(41.5 mAh/g)을 나타내었다. 이것을 하이브리드 커패시터에 적용하였을 때 100 mA/g의 전류밀도에서 24.74 mAh/g (10.46 mAh/cc)의 방전용량을 나타내었으며 이때의 에너지 밀도는 39 Wh/kg (16.49 Wh/cc)으로 우수하였다.

Abstract : $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ was synthesized by combustion method using LiNO_3 , $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ was obtained over 400°C , however, the sample calcined at 400°C for any time was mixed phases of $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ and Mn_2O_3 . $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ calcined at 400°C for 5 h had larger first discharge capacity (41.5 mAh/g) at 1C-rate for 3.7-4.4 V than other calcined samples. Moreover, applying to hybrid capacitor, it had good discharge capacity (24.74 mAh/g or 10.46 mAh/cc) at 100 mA/g for 1-2.5 V and higher energy density (39 Wh/kg or 16.49 Wh/cc) at same condition.

Keywords : $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, Hybrid capacitor, Specific discharge capacitance, Energy density

1. 서 론

커패시터는 메모리 백업, 전지의 낮은 출력밀도를 보상하거나 휴대용 전자기기의 혼성전원 시스템으로 사용하기 위해 연구되어져 왔다.¹⁻³⁾ 커패시터는 에너지 저장

방법에 따라 다음과 같이 분류된다. 첫 번째는 전기이중층 커패시터(EDLC : electric double-layer capacitor)로서 전극-전해질 계면에서 charge separation에 의해 에너지를 저장하는 방법이며, 다른 하나는 의사 커패시터(pseudocapacitor)로서 전극-전해질 계면에서 가역적인 Faradic반응에 의해 에너지를 저장하는 방법이다.¹⁾ 커패시터는 다른 이차전지와 비교하였을 때 출력특성이 이차전지보다 매우 좋으나

*E-mail: khshin@kier.re.kr

에너지밀도가 이차전지보다 낮은 단점이 있다. 따라서 많은 연구자들은 커패시터의 출력 특성을 유지하면서 에너지밀도를 향상시키는 방법을 연구하였다.

최근 하이브리드 커패시터(hybrid capacitor)가 많은 관심을 받고 있는데, 이는 에너지밀도를 기존의 커패시터보다 향상시킬 수 있기 때문이다. 하이브리드 커패시터는 여러 방법을 사용하여 제작 할 수 있는데, 이 중 한쪽 전극을 리튬 이차전지용 전극물질을 사용하여 제작하는 방법이 있다. 리튬 이차전지용 전극물질을 사용한 커패시터는 현재까지 리튬을 전기화학적으로 삽입한 탄소나 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 같은^{4,5)} 리튬 이차전지용 음극물질과 LiCoO_2 ⁶⁾, LiMn_2O_4 ⁷⁾ 그리고 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ^{6,8)} 같은 양극물질을 사용한 사례가 보고되었으며 이들은 기존의 전기이중층 커패시터보다 높은 에너지밀도를 가지는 것으로 보고되었다. 최근 Hao 등은⁹⁾ $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 를 저온에서 단시간동안 합성하고 이것을 수계에 적용한 하이브리드 커패시터를 보고하였으며 이것은 전기이중층 커패시터보다 높은 용량을 가지며 좋은 사이클 특성을 나타낸다고 보고하였다.

$\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 는 이론용량이 약 163 mAh/g이며 합성된 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 의 Mn의 산화수는 +4이기 때문에 3 V 영역에서 충방전이 가능하다 4V 영역에서는 충방전이 불가능한 것으로 알려져 왔다.¹⁰⁾ 또한 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 를 합성하기 위해 출발물질을 열처리시 약 400°C에서 장시간 열처리하여 (약 24시간 이상) 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 Shin 등은¹¹⁾ $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 가 4 V 영역에서 충방전이 가능한 것을 보고 하였으며, 이때의 방전용량은 1/20C-rate에서 약 60 mAh/g였다. 또한 Takada 등은¹²⁾ $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 반쪽전지의 순환전압전류곡선(CV : cycle voltammetry)을 보여주었는데 약 3.9 V에서 산화환원 전위가 나타난 것을 보고하였다. 4 V 영역에서 산화환원 전위가 관찰되는 이유는 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 를 합성시 Mn이 완전한 +4가의 산화수를 갖지 못하는 것으로 판단하였다.

커패시터의 전극은 큰 비표면적을 가져야 하며 적절한 입자크기를 가져야 할 뿐만 아니라 전기전도도가 좋아야 한다. 대개의 경우 산화물은 낮은 온도에서 단시간 동안 열처리하면 작은 입자를 형성하고 높은 비표면적을 갖는다. 따라서 낮은 온도에서 단시간 열처리한 산화물을 하이브리드 커패시터에 적용하면 좋은 전기화학적 특성을 보일 것으로 판단하였다. 또한 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 를 사용한 하이브리드 커패시터를 제작할 때 전해액은 비수용매계를 사용하고 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 를 4 V 영역에서 사용하면 높은 에너지밀도를 갖게 될 것으로 예상하였는데, 이는 더 큰 작동전압을 갖는 커패시터가 더 높은 에너지밀도를 보여주며 비수용매 전해액은 수계 전해액보다 더 높은 산화환원전위에서 안정하기 때문이다.

본 실험에서는, $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 를 연소합성법으로 합성하였으며 다양한 온도와 시간으로 열처리 하였다. 구조적 변화를

관찰하기위해 X-선 회절 분석을 이용하여 분석하였으며, 합성된 물질의 입자크기 변화를 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 합성된 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 의 전기화학적 특성평가를 위해 전기화학적 셀을 제작하여 평가하였다.

2. 실험방법

$\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 는 연소합성법으로 합성하였으며 LiNO_3 , $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 그리고 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 출발물질로 하였다.¹³⁾ 합성시 리튬과 망간의 몰비는 4 : 5로 첨가하였으며 nitrate기와 acetate기를 갖는 염의 몰비는 1 : 4로 첨가하였다. 첨가된 물질은 증류수에 용해하여 균일하게 혼합 후 약 80°C에서 건조시켰다. 건조된 물질은 300°C에서 연소시킨 뒤 공기중에서 다양한 온도(300, 400, 500 그리고 600°C)와 시간(3, 5 그리고 10시간)으로 열처리 하였다.

구조적 변화를 관찰하기위해 X-선 회절 분석(Rigaku : D-Max 2500)을 이용하여 분석하였으며, 합성된 물질의 입자크기 변화를 관찰하기위해 주사전자현미경(Cold Field Emission SEM, Hitachi : S-4700)을 이용하여 관찰하였다.

전기화학적 특성을 평가하기 위해 양극에 산화물 전극과 음극에 리튬금속 또는 활성탄소(AC : MSP 20) 전극을 사용하였다. 산화물 전극과 활성탄소 전극은 알루미늄 호일에 제작된 산화물 또는 활성탄소 슬러리를 도포한 뒤 건조하여 사용하였다. 산화물 슬러리는 산화물과 도전재(Super P) 그리고 결합제 물질을 85 : 10 : 5의 무게비율로 혼합하여 제작하였으며 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP)를 용매로 하였다. 활성탄소 슬러리는 활성탄소와 도전재 그리고 결합제 물질을 85 : 10 : 5의 무게비율로 혼합하여 제작하였으며 증류수를 용매로 하였다. 활성탄소 슬러리의 결합제는 carboxymethyl cellulose (CMC), styrene-butadiene rubber (SBR) 그리고 polytetrafluoroethylene (PTFE)를 혼합하여 사용하였으며 결합제 전체 첨가 무게비율 5%에서 각각 3 : 1 : 1의 비율로 첨가하였다.

$\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 의 4 V 영역의 충방전 전압범위를 결정하기 위해 CV를 측정하였으며 3전극 cell을 제작하여 측정하였다. 기준전극과 상대전극은 리튬금속을 사용하였으며 작업전극은 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 를 사용하였다. 이때 측정 범위는 3.5~4.5 V였으며 0.5 mV/s의 속도로 측정하였다.

$\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 의 충방전 특성을 관찰하기 위해 Li/ $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 셀을 제작하였으며 2032 coin cell을 사용하여 관찰하였다. 이때의 양극은 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 였으며 음극은 리튬금속을 사용하였다. 충방전 전압 범위는 3.7~4.4 V였으며 1C-rate로 충방전 하였다.

활성탄소의 충방전 특성을 관찰하기 위해 Li/활성탄소 셀을 제작하였으며 2032 coin cell을 사용하여 관찰하였다. 이때의 양극은 활성탄소였으며 음극은 리튬금속을 사용하였다. 충방전 전압 범위는 1.5~3.0 V였으며 1C-rate로 충

방전 하였다.

Li₄Mn₅O₁₂의 하이브리드 커패시터 특성을 관찰하기 위해 활성탄소/Li₄Mn₅O₁₂ 셀을 제작하였으며 pouch type cell을 제작하여 관찰하였다. 이때의 양극은 Li₄Mn₅O₁₂였으며 음극은 활성탄소를 사용하였다. Pouch type cell 전극의 크기는 9 cm² (3 cm × 3 cm)였다. 충방전 전압범위는 1~2.5 V였으며 다양한 전류밀도(100, 300, 500, 800, 1000 그리고 1300 mA/g)를 주사하여 측정하였다. 전류밀도 계산시 단위중량은 양극과 음극의 활물질의 무게의 합으로 계산하였다.

모든 셀의 전해액은 1 M의 LiPF₆가 용해된 PC를 사용하였으며 분리막은 Celgard 3501을 사용하였다. 모든 셀의 조립은 아르곤 분위기의 glove box에서 하였다. 셀의 단위중량당 용량은 반쪽전지의 경우 용량을 활물질 무게의 비율로 계산하였으며, 하이브리드 커패시터의 경우 용량을 양극과 음극의 활물질 무게의 합으로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 300, 400, 500 그리고 600°C에서 3, 5 그리고 10시간동안 열처리한 Li₄Mn₅O₁₂의 X-선 회절 패턴이다. 300°C에서 5시간 열처리한 Li₄Mn₅O₁₂의 경우 완전히 합성되지 않았으며 스피넬 패턴은 400°C 이상의 온도에서 열처리 하였을 때 관찰되었다. 그러나 400°C에서 열처리 하더라도 시간의 증감에 상관없이 불순물 피크인 Mn₂O₃가 관찰되었다. 합성된 Li₄Mn₅O₁₂는 열처리 온도와 시간이 증가함에 따라 X-선 회절 피크의 강도는 상승하며 피크의 폭이 좁아지는 것을 관찰할 수 있었는데, 이는 열처리 온도와 시간이 증가함에 따라 결정립 성장이 일어나기 때문이다. 또한 스피넬 패턴을 보이는 모든 물질의 피크는 LiMn₂O₄보다 피크의 폭이 넓은 것을 관찰할 수 있었는데, 이는 합성된 Li₄Mn₅O₁₂의 결정립 크기가 매우 작다는 것을 의미한다. 이것은 Scherrer식에 의해 예측이 가능하다.

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta}$$

여기서 D는 결정립 크기(Å), λ는 X-선의 파장, B는 반가폭 그리고 θ는 반가폭의 피크값이다. 만약 λ와 θ값이 고정되어 있을때 B의 값이 작으면 D값은 크고 B값이 크면 D값이 작아질 것이다. 실제 400°C에서 5시간동안 열처리한 Li₄Mn₅O₁₂의 경우 위의 식을 이용하여 약 26.8 nm의 결정립 크기를 갖는 것을 알 수 있었으며 이 수치는 잘 합성된 LiMn₂O₄(약 43-66 nm)¹⁴⁾보다 매우 작은 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 합성된 Li₄Mn₅O₁₂의 주사전자현미경사진이다. 주사전자현미경 사진 분석결과 합성된 모든 Li₄Mn₅O₁₂의 입자형태는 각형이었으며 열처리 온도와 시간이 증가함에 따라 입자크기가 커지는 것을 관찰할 수 있었다. 입자

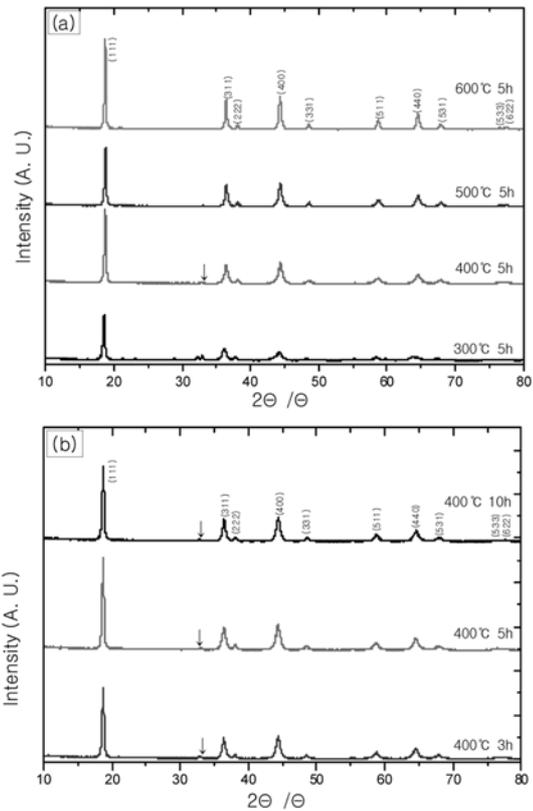


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) Li₄Mn₅O₁₂ calcined at 300, 400, 500 and 600°C for 5 h and (b) Li₄Mn₅O₁₂ calcined at 400°C for 3 h, 5 h and 10 h (↓ : Mn₂O₃).

크기는 특히 400°C에서 5시간 열처리한 Li₄Mn₅O₁₂의 경우 약 100~200 nm 정도의 작은 크기를 갖는 것을 관찰할 수 있었다. 리튬전이금속산화물은 대개 입자가 다결정으로 이루어져 있으며, 리튬전이금속산화물내의 리튬이온은 결정립과 결정립의 경계를 통해 입자내 삽입과 탈리가 이루어지는 것으로 알려져 있다.¹⁵⁾ 만약 입자 크기가 작고 결정립 크기가 작다면 리튬의 삽입 탈리가 빠르게 일어날 수 있을 것이다. Fig. 1을 통한 결정립크기와 Fig. 2의 입자크기를 통해 Li₄Mn₅O₁₂는 리튬의 삽입 탈리가 빠르게 일어날 수 있으며 따라서 이것을 커패시터에 적용시 좋은 전기화학적 특성을 보여줄 것으로 예상하였다.

몇몇 연구자들은 리튬망간계 산화물을 합성하였을 때 이들이 완전한 입방정계 구조를 갖지 못하며 부분적으로 정방정계 구조를 갖는 것을 보고하였다¹⁰⁾. 이러한 구조적 뒤틀림을 분석하기 위해 결정구조를 분석시 입방정 구조로 알려진 물질을 편의상 정방정계로 격자상수를 계산한 뒤 서로 다른 두 격자상수를 나눈 값을(c/a) 통해 뒤틀림의 정도를 평가하였다. 합성된 Li₄Mn₅O₁₂의 구조적 뒤틀

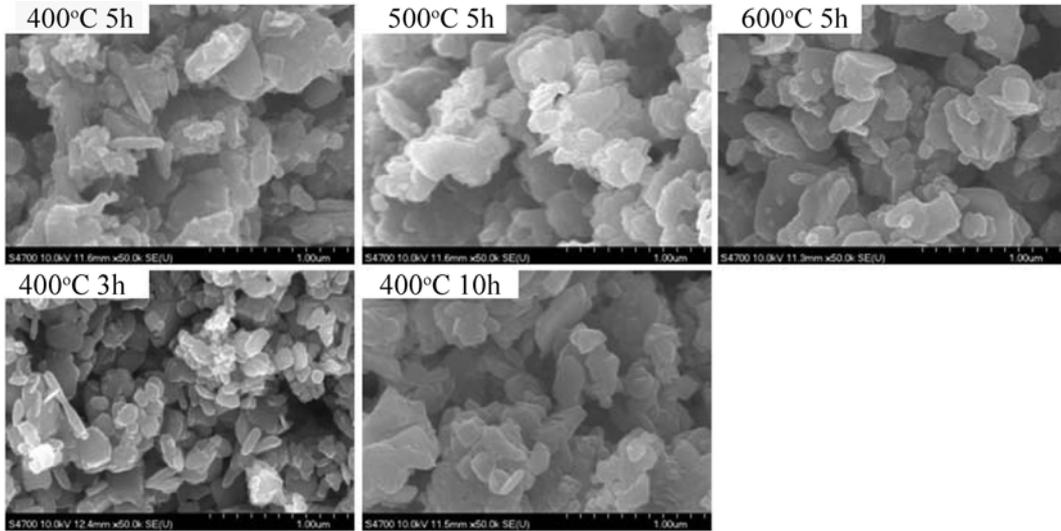


Fig. 2. SEM pictures of $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ calcined various time and temperature.

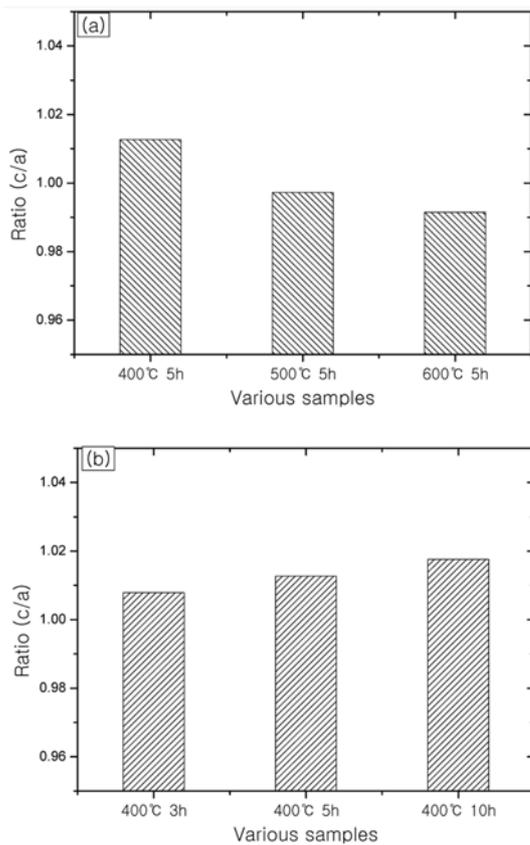


Fig. 3. The ratio calculated between different crystal constant of (a) $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ calcined at 400, 500 and 600°C for 5 h and (b) $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ calcined at 400°C for 3 h, 5 h and 10 h.

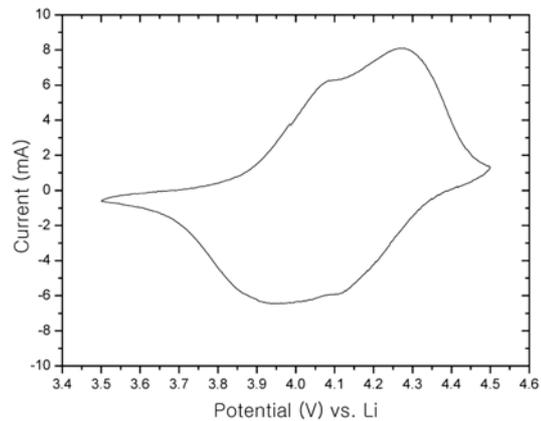


Fig. 4. CV curve of $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ calcined at 400°C for 5 h.

를 평가하기 위해 편의상 정방정계로 격자상수를 계산한 뒤 뒤틀림의 정도를 평가해 보았으며 이것을 Fig. 3에 정리하였다. 만약 c/a 값이 1보다 크다면 물질내 정방정계 구조가 많다는 것을 의미하며 c/a 값이 1과 비슷하다면 물질내 정방정계 구조가 적다는 것을 의미한다. 또한 LiMn_2O_4 의 경우 c/a 값은 약 1.01이며 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 의 경우 c/a 값은 약 1.11로 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 의 값이 더 높은 것으로 알려져 있는데, 이는 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 의 경우 리튬이 부분적으로 망간자리에 존재하기 때문으로 알려져 있다. Fig. 3에서 열처리 온도가 증가함에 따라 c/a 값이 감소하며 열처리 시간이 증가함에 따라 c/a 값이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 열처리 온도 증가에 따른 c/a 값의 감소는 망간의 산화수가 +3가로 변하는데 기인하며,^{16,17)} 열처리 시간

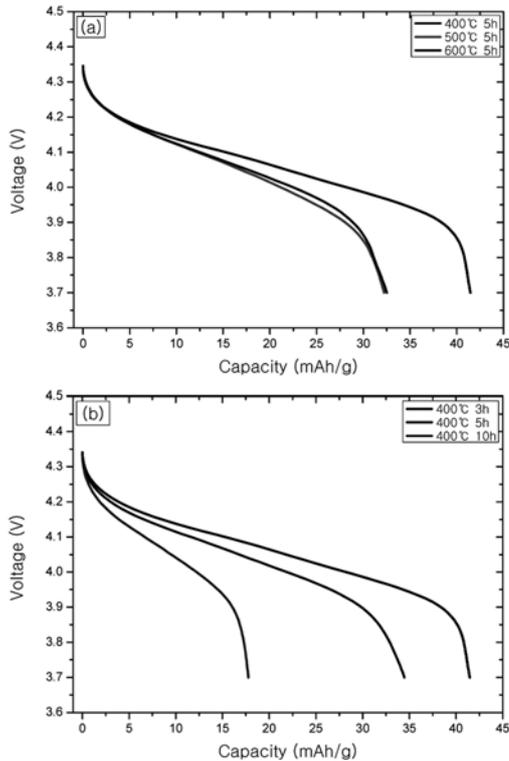


Fig. 5. First discharge capacity of (a) Li₄Mn₅O₁₂ calcined at 400, 500 and 600°C for 5 h and (b) Li₄Mn₅O₁₂ calcined at 400°C for 3 h, 5 h and 10 h. (1C-rate in 3.7~4.4 V)

증가에 따른 c/a 값의 증가는 열처리 시간에 따른 원소들의 확산 때문으로 판단된다. 따라서, 망간의 산화수가 완전히 +4가인 Li₄Mn₅O₁₂를 합성하기 위해서는 열처리 온도를 상승시키는 것이 아닌 열처리 시간을 증가시켜야 하는 것으로 판단된다.

Fig. 4는 400°C에서 5시간동안 열처리한 Li₄Mn₅O₁₂를 3.5~4.5 V의 전압범위에서 0.5 mV/s의 속도로 측정된 CV 곡선이다. CV 곡선에서 2개의 산화-환원쌍이 관찰되었으나 피크의 형태는 날카롭지 않았다. 또한 산화피크는 충전에서 약 4.05 V와 4.3 V에서, 환원 피크는 약 4.1 V와 3.9 V에서 관찰되었다. LiMn₂O₄의 경우 CV 측정시 2개의 산화-환원쌍이 관찰되며,¹⁸⁾ Fig. 4의 Li₄Mn₅O₁₂와 비교시 곡선의 형태는 매우 유사하다. 그러나 피크가 관찰되는 전압은 서로 다른 것을 확인할 수 있었다. Fig. 4를 통해 Li₄Mn₅O₁₂의 충전 전압범위를 3.7~4.4 V로 결정하였다.

Fig. 5는 300, 400, 500 그리고 600°C에서 3, 5 그리고 10시간동안 열처리한 Li₄Mn₅O₁₂를 3.7~4.4 V의 전압범위에서 1C-rate로 충전시 첫 번째 사이클의 용량-전압곡선이다. 400°C에서 5시간동안 열처리한 물질의 경우 다른 물질들보다 더 높은 방전용량(41.5 mAh/g)을 보였다

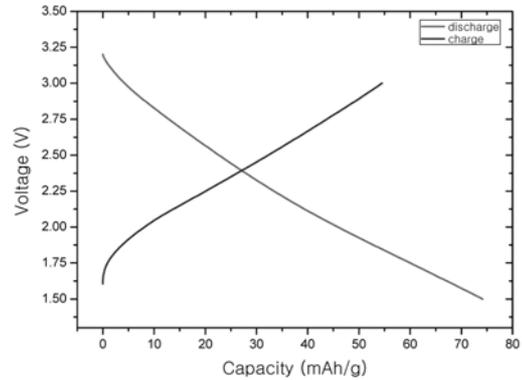


Fig. 6. First discharge and charge curves of AC at 1C-rate in 1.5~3 V.

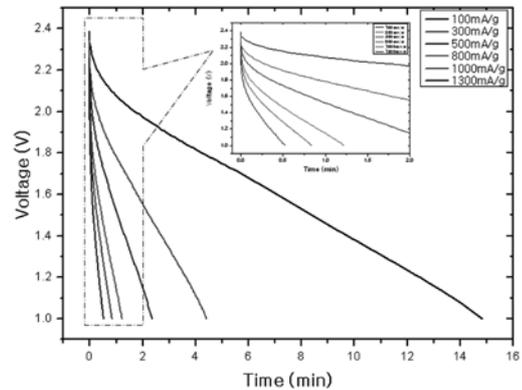


Fig. 7. Various discharge curves of AC/Li₄Mn₅O₁₂ hybrid capacitor at 100, 300, 500, 800, 1000 and 1300 mA/g in 1~2.5 V.

며 따라서 첫 번째 방전용량이 가장 좋은 400°C에서 5시간 동안 열처리한 Li₄Mn₅O₁₂를 하이브리드 커패시터에 적용하였다. 400°C에서 10시간동안 열처리한 물질의 경우 가장 낮은 방전용량(17.8 mAh/g)을 나타내었다. 열처리 시간이 증가함에 따라 용량이 감소하는 이유는 Li₄Mn₅O₁₂ 내 +3가의 망간 산화수가 적다는 것을 의미하며, Fig. 3과 Fig. 5의 결과가 이를 뒷받침하는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 활성탄소를 1.5~3.0 V의 전압범위에서 1C-rate로 충전시 첫 번째 사이클의 용량-전압 곡선이다. 방전후 충전용량은 54.5 mAh/g였다. 하이브리드 커패시터를 제작하기 위해 활성탄소/Li₄Mn₅O₁₂ 셀을 제작시, 각각의 작동 전압과 이때의 용량이 결정되면 단위 무게에 따른 용량을 통해 양극과 음극의 용량비 결정이 가능하다. Li₄Mn₅O₁₂의 주 용량 영역인 3.9~4.4 V의 전압범위를 사용하기 위해 용량을 계산해 보면 이영역에서의 용량은 34.8 mAh/g였다. 활성탄소/Li₄Mn₅O₁₂ 셀을 1~2.5 V의 작동전압으로 사용하려면 활성탄소의 전압범위는 2.9~1.9 V이며 이때 활성탄소의 용량은 45.6 mAh/g였다. 따라서 양극과 음극

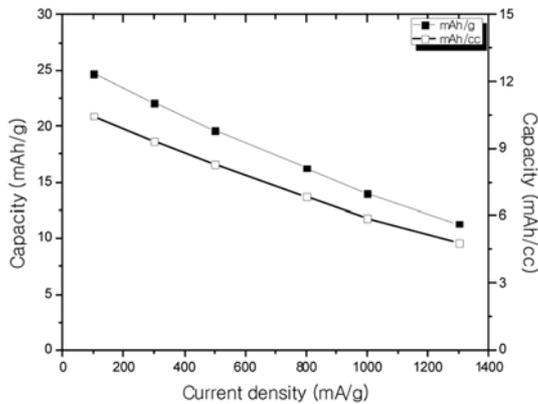


Fig. 8. Various discharge capacities of AC/Li₄Mn₅O₁₂ hybrid capacitor at 100, 300, 500, 800, 1000 and 1300 mA/g in 1~2.5 V.

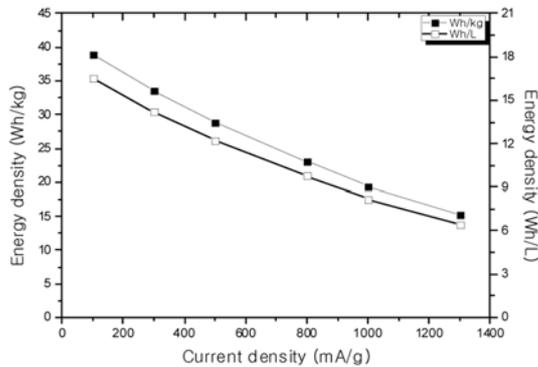


Fig. 9. Various energy densities of AC/Li₄Mn₅O₁₂ hybrid capacitor at 100, 300, 500, 800, 1000 and 1300 mA/g in 1~2.5 V.

의 무게비를 1 : 0.76으로 조정하여 활성탄소/Li₄Mn₅O₁₂ 셀을 제작해 충방전 하였다.

Fig. 7은 활성탄소/Li₄Mn₅O₁₂ 셀을 100, 300, 500, 800, 1000 그리고 1300 mA/g으로 전류를 가했을 때 시간-전압 곡선이다. 전류밀도가 상승함에 따라 방전시간이 감소하는 것을 관찰할 수 있었으며 또한 전압강하(IR loss)역시 전류밀도가 상승함에 따라 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 각각의 전류밀도에 따른 용량변화를 Fig. 8에 정리하였다. 100 mA/g으로 전류를 주사한 경우 24.74 mAh/g (10.46 mAh/cc)의 방전용량을 나타내었으며 1300 mA/g으로 전류를 주사하여도 11.30 mAh/g(4.78 mAh/cc)의 방전용량을 보여주었다. Fig. 7에서 시간-전압 곡선은 거의 직선형태를 보였다. 만약 시간-전압 곡선이 선형이라면 용량(capacity)은 다음과 같은 변환(capacitance)이 가능하다.

$$\begin{aligned} \text{Capacity (mAh)} &= \frac{I(A) \times t(\text{sec})}{V(\text{voltage})} \times \frac{1}{1000} \text{ mA} \times 3600 \text{ h} \cdot dV \\ &= 3.6F(\text{capacitance}) \cdot dV \end{aligned}$$

위의 식을 적용하여 활성탄소/Li₄Mn₅O₁₂ 셀의 용량(capacitance)을 계산하면 100 mA/g의 전류를 주사한 경우 약 89.1 F/g(37.7F/cc)로 약 30 F/g의 활성탄소 커패시터보다 매우 높은 용량을 보여주었다.

Fig. 9는 활성탄소/Li₄Mn₅O₁₂ 셀을 100, 300, 500, 800, 1000 그리고 1300 mA/g으로 전류를 가했을 때 전류밀도의 변화에 따른 에너지밀도의 변화를 나타낸 그림이다. 에너지밀도는 다음과 같이 계산하였다.

$$E = \int_{V_1}^2 dQ = \int_{V_1}^2 It dV$$

100 mA/g으로 전류를 주사한 경우 39 Wh/kg (16.49 Wh/L)의 높은 에너지밀도를 나타내었으며 1300 mA/g으로 전류를 주사하여도 15.25 Wh/kg(6.45 Wh/L)의 에너지밀도를 보여주었다.

4. 결 론

LiNO₃, Li(CH₃COO)₂H₂O 그리고 Mn(CH₃COO)₂H₂O를 출발물질로 하여 Li₄Mn₅O₁₂를 합성하였으며 합성방법은 연소합성법을 사용하였다. Li₄Mn₅O₁₂는 400°C 이상의 열처리 온도에서 얻을 수 있었으나 400°C로 열처리 하였을 때 Mn₂O₃가 같이 존재하는 것을 관찰할 수 있었다. 서로 다른 온도와 시간으로 열처리된 Li₄Mn₅O₁₂의 구조적 뒤틀림의 정도를 알아보기 위해 편이상 정방정계로 격자상수를 계산한 뒤 서로 다른 두 격자상수를 나눈 값(c/a) 비교해 보았다. 그 결과 열처리 온도가 증가할수록 c/a값이 감소하며 열처리 시간이 증가할수록 c/a값이 증가하였는데, 구조적으로 이상적인 Li₄Mn₅O₁₂를 합성하기 위해서는 열처리 온도의 증가가 아닌 열처리 시간의 증가가 더 좋은 방법으로 판단된다. 400°C에서 5시간동안 열처리한 Li₄Mn₅O₁₂를 3.7~4.4 V의 전압범위에서 1C-rate로 충방전 하였을 때 가장 좋은 첫 번째 방전용량(41.5 mAh/g)을 나타내었으며 이것을 하이브리드 커패시터에 적용하였을 때 100 mA/g의 전류밀도에서 24.74 mAh/g (10.46 mAh/cc)의 좋은 방전용량을 나타내었으며 이때의 에너지밀도는 39 Wh/kg (16.49 Wh/cc)으로 또한 높았다. Li₄Mn₅O₁₂는 낮은 방전용량을 보임에도 불구하고 하이브리드 커패시터에 적용시 좋은 전기화학적 특성을 보여주었다. 이는 Li₄Mn₅O₁₂의 입자크기와 결정립 크기가 작기 때문에 리튬 이온의 삽입탈리가 매우 용이하기 때문으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부의 지원으로 한국에너지기술연구원에서 시행한 에너지자원기술개발사업(R200808011)의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. B. E. Conway, "Electrochemical Supercapacitors", Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (1999).
2. B. E. Conway, 'Transition from 'supercapacitor' to 'battery' behavior in electrochemical energy storage' *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1539 (1991).
3. J. N. Broughton and M. J. Brett, 'Investigation of thin sputtered Mn films for electrochemical capacitors' *Electrochim. Acta*, **49**, 4439 (2004).
4. A. D. Pasquier, I. Plitz, J. Gural, S. Menocal, and G. Amatucci, 'Characteristics and performance of 500F asymmetric hybrid advanced supercapacitor prototypes' *J. Power Sources*, **113**, 62 (2003).
5. A. D. Pasquier, A. Laforgue, and P. Simon, 'Li₄Ti₅O₁₂/poly(methyl)thiophene asymmetric hybrid electrochemical device' *J. Power Sources*, **125**, 95 (2004).
6. Y. G. Wang, J. Y. Lou, W. Wu, C. X. Wang, and Y. Y. Wang, 'Hybrid aqueous energy storage cells using activated carbon and lithium-ion intercalated compounds: III. Capacity fading mechanism of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ at different pH electrolyte solutions' *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A228 (2007).
7. S. B. Ma, K. W. Nam, W. S. Yoon, X. Q. Yang, K. Y. Ahn, K. H. Oh, and K. B. Kim, 'A novel concept of hybrid capacitor based on manganese oxide materials' *Electrochem. Comm.*, **9**, 2807 (2007).
8. J. H. Yoon, H. J. Bang, J. Prakash, and Y. -k. Sun, 'Comparative study of Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂ cathode material synthesized via different synthetic routes for asymmetric electrochemical capacitor applications' *Matt. Chem. Phys.*, **110**, 222 (2008).
9. Y. J. Hao, Y. Y. Wang, Q. Y. Lai, Y. Zhao, L. M. Chen, and X. Y. Ji, 'Study of capacitive properties for LT-Li₄Mn₅O₁₂ in hybrid supercapacitor' *J. Solid State Electrochem.*, **13**, 905 (2009).
10. M. M. Thackeray, 'Manganese oxides for lithium batteries' *Prog. in Solid State Chem.*, **25**, 1 (1997).
11. Y. J. Shin and A. Manthiram, 'Origin of the high voltage (> 4.5 V) capacity of spinel lithium manganese oxides' *Electrochim. Acta*, **48**, 3583 (2003).
12. T. Takada, H. Hayakawa, E. Akiba, F. Izumi, and B. C. Chakoumakos, 'Novel synthesis process and structure refinements of Li₄Mn₅O₁₂ for rechargeable lithium batteries' *J. Power Sources*, **68**, 613 (1997).
13. Y. J. Park, Y.-S. Hong, X. Wu, K. S. Ryu, and S. H. Chang, 'Structural investigation and electrochemical behaviour of Li[Ni_xLi_(1/32x/3)Mn_(2/3x/3)]O₂ compounds by a simple combustion method', *J. Power Sources*, **129**, 288 (2004).
14. M. J. Iqbal and S. Jahoor, 'Synthesis and characterization of nanosized lithium manganate and its derivatives', *J. Power Sources*, **165**, 393 (2007).
15. G. A. Narzri and G. Pistoia, "Lithium batteries", Kluwer Academic/Plenum Publishers, Boston (2004).
16. T. Takada, H. Hayakawa, and E. Akiba, 'Preparation and crystal structure refinement of Li₄Mn₅O₁₂ by the Rietveld method' *J. Solid State Chem.*, **115**, 420 (1995).
17. T. Takada, H. Hayakawa, T. Kumagai, and E. Akiba, 'Thermal stability and structural changes of Li₄Mn₅O₁₂ under oxygen and nitrogen atmosphere' *J. Solid State Chem.*, **121**, 79 (1996).
18. Y. Xia, H. Takeshige, H. Noguchi, and M. Yoshio, 'Studies on an Li-Mn-O spinel system (obtained by melt-impregnation) as a cathode for 4V lithium batteries; Part 1. Synthesis and electrochemical behaviour of Li_xMn₂O₄' *J. Power Sources*, **56**, 61 (1995).