

## LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 Mn용출 현상 연구를 위한 전기화학적 Mn(II) 정량 분석법

손화영 · 이민영<sup>†</sup> · 고희신<sup>†</sup> · 이호준<sup>††,\*</sup>

<sup>a</sup>금오공과대학교 응용화학과, <sup>†</sup>휘닉스 소재 이차전지 사업부, <sup>††</sup>대구경북과학기술원(DGIST) 에너지시스템공학

(2011년 7월 18일 접수 : 2011년 8월 1일 채택)

## Electrochemical Quantitative Analysis of Mn(II) for the Study of Mn-Dissolution Behavior of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Hwa-Young Son, Min-Young Lee<sup>†</sup>, Hyung-Shin Ko<sup>†</sup>, and Hochun Lee<sup>††,\*</sup>

*Department of Applied Chemistry, Kumoh National Institute of Technology, Gyeongbuk 730-701, Republic of Korea*

*<sup>†</sup>Rechargeable Battery Materials Division, Phoenix Materials Co., Ltd, Gyeongbuk 730-853, Republic of Korea*

*<sup>††</sup>Department of Energy Systems Engineering, Daegu Gyeongbuk Institute of Science and Technology (DGIST),  
Daegu 711-873, Republic of Korea*

(Received July 18, 2011 : Accepted August 1, 2011)

### 초 록

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 Mn<sup>2+</sup>이온 용출현상 연구를 위한 간단하고 신속한 전기화학적 Mn<sup>2+</sup>이온 분석법을 정립하였다. 이 분석법은 완충용액에서 Mn<sup>2+</sup>이온이 Mn<sup>4+</sup>(MnO<sub>2</sub>)로 산화되는 원리를 이용한다. 최적 조건 (pH 8.9 0.04 M NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl 완충용액 및 glassy carbon 작업전극)에서, Linear sweep voltammetry(LSV) 측정에 대해 5 μM-100 μM (0.275-5.5 ppm) Mn<sup>2+</sup>이온 범위에서, differential pulse voltammetry (DPV) 측정에 대해 0.2 μM-10 μM (0.011-0.55 ppm) 범위에서 선형적 응답 특성을 확인하였다. 또한, 측정용액에 리튬 이차전지용 전해액 (LiPF<sub>6</sub>, EC, EMC)이 첨가할 경우, 첨가량에 비례하여 Mn<sup>2+</sup> 이온의 산화 전류 감소하였는데, 이러한 감소의 주요 원인은 EMC보다 LiPF<sub>6</sub>와 EC성분임을 확인하였다.

**Abstract :** A simple and rapid electrochemical method for the quantitative analysis of Mn<sup>2+</sup> ion is demonstrated with a view to examine the Mn<sup>2+</sup> dissolution behavior of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. The method described herein is based on the oxidation reaction of Mn<sup>2+</sup> to Mn<sup>4+</sup>(MnO<sub>2</sub>) in aqueous buffer solution. Under the optimum condition (pH 8.9 0.04 M NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl buffer solution and glassy carbon working electrode), the linear range of 5 μM-100 μM (0.275-5.5 ppm) [Mn<sup>2+</sup>] is obtained for the Linear sweep voltammetry(LSV) and 0.2 μM-10 μM (0.011-0.55 ppm) [Mn<sup>2+</sup>] for the differential pulse voltammetry (DPV), respectively. It is also noted that the oxidation reaction of Mn<sup>2+</sup> ion is reduced with increasing amount of the electrolyte (LiPF<sub>6</sub>, EC, EMC) added to the measuring solution, which is found to be mainly due to LiPF<sub>6</sub> and EC rather than EMC.

**Keywords :** LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Manganese dissolution, Electrolyte, Differential pulse voltammetry

\*E-mail: dukelee@dgist.ac.kr

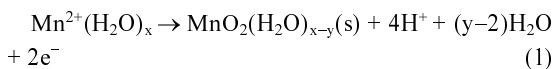
## 1. 서 론

리튬 이차전지는 최근 소형 전자기기는 물론, 전기 자동차, 및 발전전력 저장장치로서 그 응용분야가 확장되고 있다. 그러나 이러한 신규분야로의 적용에 앞서, 리튬 이차전지 자체의 성능 및 안전성 측면에서 실제적인 수준의 향상이 요구되고 있다.

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (LMO)는 대표적인 양극 활물질로서, LiCoO<sub>2</sub>에 비해서 안전성과 가격측면에서 장점을 가진다. 그러나 Mn<sup>2+</sup>이온 용출에 의한 열화현상은 LMO이 극 복해야할 가장 중요한 문제점이다. LMO의 Mn<sup>2+</sup>이온 용출현상은 Mn 이온의 불균형화 반응 (2Mn<sup>3+</sup> ↔ Mn<sup>2+</sup> + Mn<sup>4+</sup>)을 통해 생성된 Mn<sup>2+</sup>이온이 전해액의 HF와 같은 산성분에 용해되어 발생한다. 이렇게 용출된 Mn<sup>2+</sup>이온은 양극표면에 저항층을 형성하거나, 음극으로 이동/석출하여 음극의 열화를 유발하는 것으로 알려져 있다.<sup>1-5)</sup> 이러한 LMO의 열화 현상을 억제하기 위해서는 LMO/전해액 계면반응에 대한 이해가 무엇보다 중요한데, 이를 위해서는 먼저 LMO로부터 전해액으로 용출되는 Mn<sup>2+</sup> 이온을 신뢰성 있게 정량할 수 있는 분석법을 정립하는 것이 필수적이다. 현재 Mn<sup>2+</sup> 이온의 정량에는 ICP-MS (inductively coupled plasma-mass spectroscopy)나 AAS (atomic absorption spectroscopy)와 같은 분광학적 방법이 널리 이용되고 있다. 이들 분광법은 높은 측정감도와 신뢰성 있는 측정이 가능하다는 장점이 있으나, 장비 가격이 상대적으로 고가이며, 측정방법이 복잡하다는 단점이 있다.

전기화학적 분석법은 기존 분광학적에 비해 측정이 간편하고 신속하다는 장점을 가진다. Mn<sup>2+</sup>이온의 전기화학적 분석법은 크게 Mn<sup>2+</sup>이온을 Mn<sup>0</sup> 금속으로 환원시키는 방법과, Mn<sup>4+</sup>(MnO<sub>2</sub>)로 산화시키는 방법 두 가지로 구분해 볼 수 있다. 리튬 이차전지용 전해액 내에서는 MnO<sub>2</sub> 형성에 필요한 H<sub>2</sub>O가 공급되지 않으므로 산화반응에 기반을 둔 분석은 가능하지 않다. 또한, Mn<sup>2+</sup>이온의 환원반응은 LiPF<sub>6</sub> 용액에 필연적으로 존재하는 HF 불순물에 의해 심각한 방해받기 때문에 역시 정량분석으로 활용하기에 적절하지 않다.<sup>6)</sup> 수용액에서 Mn<sup>2+</sup>이온의 Mn<sup>0</sup> 금속으로의 환원반응 (E<sup>0</sup> = -1.18 V vs. SHE)은 수소 발생반응에 대한 과전압이 큰 Hg전극을 사용하여 하므로, Hg의 환경문제와 취급상 어려움이 따른다.

최근 Di 등은 암모니아 완충용액에서 Mn<sup>2+</sup>이온을 MnO<sub>2</sub>로 산화시키는 원리에 기반을 둔 Mn<sup>2+</sup>이온 정량 분석법을 보고하였다. 수용액에서 Mn<sup>2+</sup> 이온의 MnO<sub>2</sub>로의 산화반응은 다음의 식 1을 따른다.<sup>7)</sup>



본 연구에서는 LMO로부터 전해액에 용출된 미량의 Mn<sup>2+</sup>이온 농도 정량을 위해, 상기 분석법에 근거한 간단하고 신속한 전기화학적 Mn<sup>2+</sup>이온 분석법을 정립하였다. 즉, 전해액내 존재하는 Mn<sup>2+</sup>이온 농도를 직접적으로 측정하는 대신, Mn<sup>2+</sup>이온을 포함하는 전해액을 완충용액에 적절한 비율 (1/10-1/100)로 희석한 뒤, 이 용액에 대해 Mn<sup>2+</sup>이온 농도로 측정하는 방법을 고안하였다. 또한, 리튬 이차전지용 전해액 (LiPF<sub>6</sub>, ethylene carbonate, ethylmethyl carbonate)의 각 성분이 Mn<sup>2+</sup>이온의 산화 반응성에 미치는 영향을 알아보았다.

## 2. 실험 방법

Mn(II) 표준용액은 MnSO<sub>4</sub> (Alfa Aesar)를 이용하여 제조하였다. pH 7.8-9.0 범위의 완충용액은 NH<sub>4</sub>Cl (Aldrich)와 NH<sub>4</sub>OH (대정화금)의 비율을 조정하여 제조하였다. 리튬이차전지용 전해액은 1 M LiPF<sub>6</sub>, ethylene carbonate/ethylmethyl carbonate (1/2, v/v)를 사용하였다.

전기화학적 분석은 3전극 시스템으로 진행되었다. 작업전극으로 glassy carbon 전극(BAS, Φ3)과 Pt 전극(BAS, Φ1.6), 기준전극으로 Ag/AgCl (sat. KCl), 상대전극으로는 Pt를 사용하였다. 작업전극은 사용 전에 0.3 μm 및 0.05 μm Alumina를 이용하여 polishing 한 뒤, 증류수에서 초음파세척을 하였다. 전극표면 활성화를 위한 전처리하지 않았다.

Linear sweep voltammetry 및 Differential pulse voltammetry는 Bio-Logic사의 SP-150모델을 이용하여 측정하였다. Linear sweep voltammetry 실험은 주사속도 20 mV/s 조건으로 측정하였고, Differential pulse voltammetry는 주사속도 10 mV/s, pulse amplitude 2.5 mV, pulse width 350 ms, step height 5 mV, 및 step time 500 ms 조건으로 측정하였다. 모든 실험은 상온에서 진행되었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 작업전극의 선정

실험에 사용되는 작업전극 선정하기 위해, Glassy carbon (GC) 전극과 Pt 전극에 대해 pH 8.9 0.04 M NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl 완충용액에서의 바탕전류를 비교해 보았다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이, Mn<sup>2+</sup>/MnO<sub>2</sub> 반응이 일어나는 0.2-0.6 V 영역에서 GC 전극이 Pt전극에 비해 훨씬 낮은 바탕전류 밀도를 보인다. 또한 1.0 V 이상에서의 완충 용액 자체의 산화반응에 의한 전류도 GC 전극에서 낮게 나타났다. 본 연구에서는 Mn<sup>2+</sup>이온의 검출 감도를 높이는 것이 최우선적으로 고려되어야 할

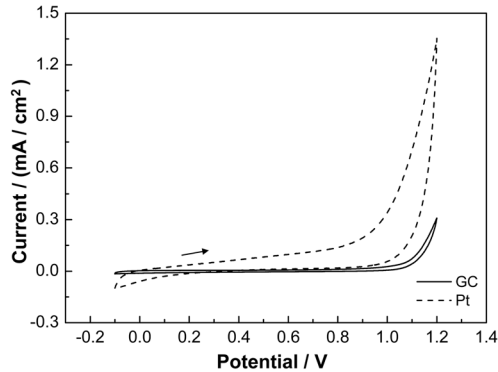


Fig. 1. Background current densities at GC and Pt electrodes in pH 8.9 0.04 M  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  buffer.

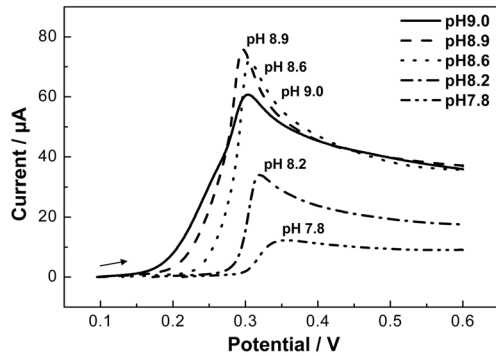


Fig. 2. Linear sweep voltammograms for 10 mM (550 ppm)  $[\text{Mn}^{2+}]$  in 0.04 M  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  buffer solutions in the pH range of 7.8-9.0.

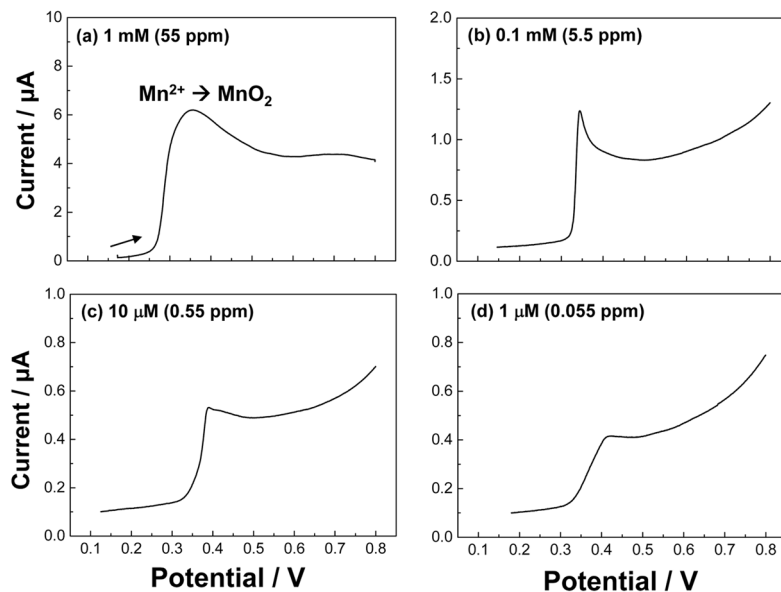


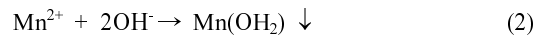
Fig. 3. Linear sweep voltammograms for the concentration of  $\text{Mn}^{2+}$  in pH 8.9 0.04 M  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  buffer. (a) 1 mM (55 ppm), (b) 0.1 mM (5.5 ppm), (c) 10  $\mu\text{M}$  (0.55 ppm), (d) 1  $\mu\text{M}$  (0.055 ppm).

사항이므로, GC 전극을 사용하는 것이 분석 감도를 높이는데 유리한 것으로 판단된다. 이에 모든 실험은 GC 전극을 작업전극을 이용하여 수행하였다.

### 3.2. 완충용액의 최적 pH 결정

식 1에서 알 수 있듯이,  $\text{Mn}^{2+}$ 이온의  $\text{MnO}_2$ 로의 산화 반응 결과  $\text{H}^+$ 가 발생하므로 이 반응은 측정용액의 pH에 영향을 받는다. 따라서 신뢰성 있는 분석을 위해서는 pH 완충용액 사용이 필수적이다. Fig. 2는 0.04 M  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  완충용액의 pH를 7.8-9.0사이에서 변화시켜가며 측정한 Linear sweep voltammetry (LSV) 결과를 나타낸다. pH 8.9까지는 pH 증가에 따라 산화전류는 증가하고 산화전압은 (-)방향으로 이동한다. 이는 식 1에서 유추할 수 있듯이, 용액의 pH가 높을수록 산화반응이 쉽게 일어나기 때문으로 해석할 수 있다.

산화전류 크기는 pH 8.9 부근에서 최대점을 보이고, pH 9.0에서는 다시 감소하였다. 이는 높은 pH에서는  $\text{Mn}^{2+}$ 이온의  $\text{Mn(OH)}_2$ 로의 침전반응이 증가되기 때문으로 추정된다 식 (2).<sup>7)</sup> 결론적으로 본 연구에서는  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  완충용액의 최적 pH는 8.9임을 알 수 있고, 이하의 실험들은 모두 pH 8.9에서 진행하였다.



### 3.3. Linear sweep voltammetry (LSV) 측정

Fig. 3은 1  $\mu\text{M}$ -1 mM  $\text{Mn}^{2+}$  농도범위에 대한 LSV 결과를 나타낸다.  $\text{Mn}^{2+}$  농도감소에 따라  $\text{Mn}^{2+}$ 이온의

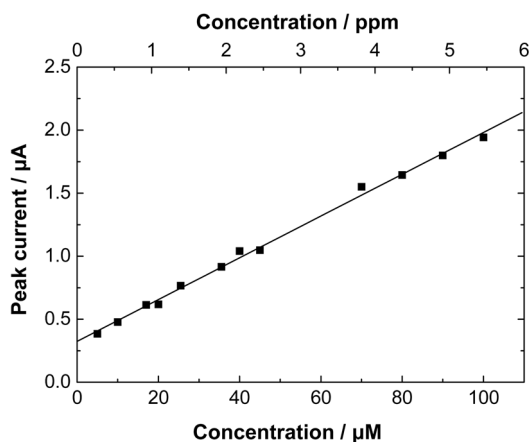


Fig. 4. Calibration curve of linear sweep voltammetry.

산화전류도 비례적으로 감소하는 경향을 보인다. 그러나 이러한 선형적 관계는 10  $\mu\text{M}$  이하의 낮은 농도에서는 뚜렷하지 않으며, Fig. 3(d)에서 볼 수 있듯이 1  $\mu\text{M}$  수준의 낮은 농도에서는  $\text{Mn}^{2+}$ 이온의 산화전류와 바탕 전류와의 구분이 쉽지 않다.

Fig. 4는 LSV 측정결과로부터 작성된 검정곡선을 나타낸다. 5  $\mu\text{M}$ -100  $\mu\text{M}$  (0.275-5.5 ppm)  $\text{Mn}^{2+}$  농도 영역에서 선형성이 관찰되었으며, 최소제곱법으로 아래의 관계식이 도출되었다.

$$I_p (\mu\text{A}) = 0.33 + 0.017 \times [\text{Mn}^{2+}] (\mu\text{M}) \quad (R = 0.9981) \quad (3)$$

### 3.4. Differential pulse voltammetry (DPV) 측정

본 연구에서 도출하고자 하는 분석법은  $\text{Mn}^{2+}$ 이온을 포함하는 전해액을 완충용액에 1/10-1/100 비율로 희석한 뒤, 이 용액에 대해  $\text{Mn}^{2+}$ 이온 농도를 측정하는 방식이다. LMO로부터 전해액에 용출되는  $\text{Mn}^{2+}$ 이온 농도가 0.1-10 ppm 수준임을 고려할 때, 신뢰성 있는 정량을 위해서는 0.01 ppm 수준의 검출한계가 요구된다. 이에  $\text{Mn}^{2+}$ 이온 분석 감도를 개선하고자 LSV 대신 Differential pulse voltammetry (DPV)를 수행하였다. Fig. 5는 0.3  $\mu\text{M}$ -10  $\mu\text{M}$   $\text{Mn}^{2+}$  농도범위에 대한 DPV 결과이다. 0.3-0.5 V 영역에서  $\text{Mn}^{2+}$ 의 산화전류 peak이 관찰된다.

Fig. 6은 DPV 측정결과로부터 작성된 검정곡선을 나타낸다. 0.2  $\mu\text{M}$ -10  $\mu\text{M}$  (0.011-0.55 ppm)  $\text{Mn}^{2+}$  농도 영역에서 선형성이 관찰되었으며, 최소제곱법으로 아래의 관계식이 도출되었다. 검출한계는 LSV 측정결과 대비 1/25로 낮아졌음을 알 수 있다 (5  $\mu\text{M}$  vs. 0.2  $\mu\text{M}$ ). 또한, LMO로부터 용출되는 미량의  $\text{Mn}^{2+}$ 이온 정량에 충분한 감도를 보임을 알 수 있다.

$$I_p (\text{nA}) = 0.47 + 5.0 \times [\text{Mn}^{2+}] (\mu\text{M}) \quad (R = 0.9981) \quad (4)$$

### 3.5. 전해액 성분이 분석 감도에 미치는 영향

리튬 이차전지용 전해액이 완충용액에 추가되었을

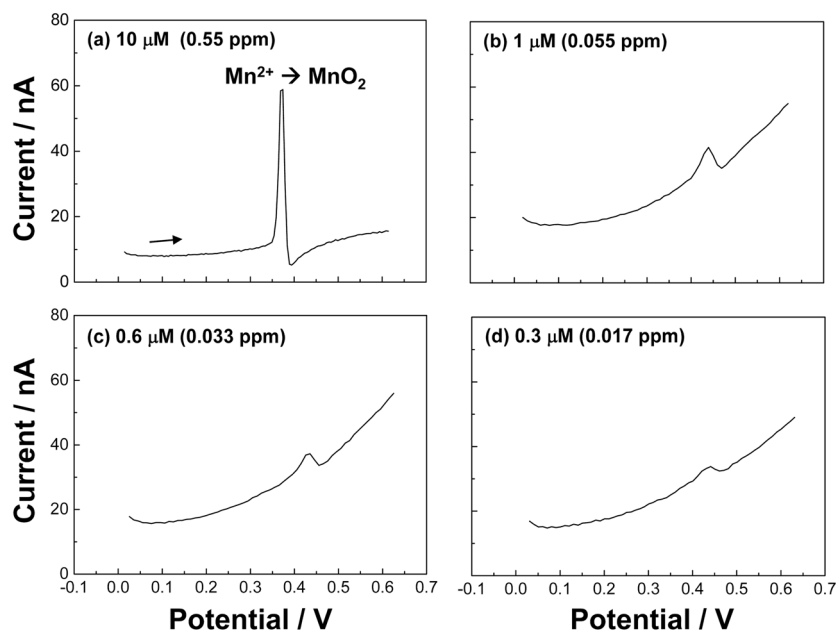


Fig. 5. Differential pulse voltammograms for the concentration of  $\text{Mn}^{2+}$  in pH 8.9 0.04 M  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  buffer. (a) 10  $\mu\text{M}$ (0.55 ppm), (b) 1  $\mu\text{M}$ (0.055 ppm), (c) 0.6  $\mu\text{M}$ (0.033 ppm), (d) 0.3  $\mu\text{M}$ (0.017 ppm).

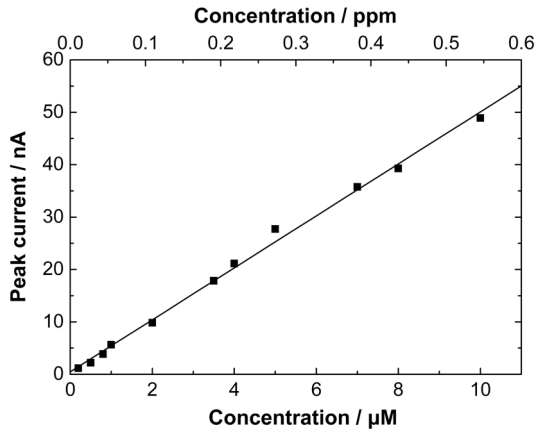


Fig. 6. Calibration curve of differential pulse voltammetry.

때,  $Mn^{2+}$ 이온 분석 감도에 미치는 영향을 알아보기 위해, 전해액의 각 구성 성분의 조성과 함량에 따른 측정을 수행하였다. Fig. 7은 전해액 (1 M  $LiPF_6$  EC/EMC (1/2, v/v)) 첨가량에 따른 LSV 결과이다. 전체 측정용액 대비 전해액 비율을 10, 20, 30 vol%로 증가함에 따라  $Mn^{2+}$ 이온의 산화전류는 감소하고 산화전압은 증가하

는 양상을 보인다. 이처럼 측정용액중의 전해액은  $Mn^{2+}$ 이온의 산화반응을 저해하여 검출 감도를 낮추는 역할을 하는 것을 알 수 있다. 이는 본 연구에서 정립된 분석법을 이용한 측정결과들을 비교함에 있어서 전해액의 희석비율을 동일하게 유지하는 것이 중요함을 시사한다.

전해액의 용매 성분(EC, EMC) 중 어느 성분이 전류 감소의 원인인지를 규명하기 위해 전해액의 순수 용매별 영향을 알아보았다. Fig. 8은 전체 측정용액중의 EC 함량을 증가시켰을 때의 LSV 결과이다.  $Mn^{2+}$ 이온의 산화 전류가 EC의 함량 20 vol%까지 감소하는 것이 관찰되었다. Fig. 9는 EMC의 함량에 따른 LSV 결과로서, EC와는 달리 EMC의 함량 변화는 산화전류 크기에 거의 영향을 주지 않았다. Fig. 10은 전해액 성분 중에서 EC를 제외한 1 M  $LiPF_6$  EMC 함량에 따른 LSV 결과로서, 산화 전류가 30 vol%까지 지속적으로 감소하는 것으로 나타났다. 이상의 결과들을 종합해 볼 때, 전해액 구성 성분 중에서  $LiPF_6$ 와 EC가  $Mn^{2+}$ 이온의 산화 전류를 감소시키는 반면, EMC는 산화전류에 큰 영향을 주지 않음을 알 수 있다.

$LiPF_6$  첨가에 의한  $Mn^{2+}$ 이온의 산화전류 감소는  $LiPF_6$ 의 일부가 HF를 생성하여 측정용액의 pH가 감

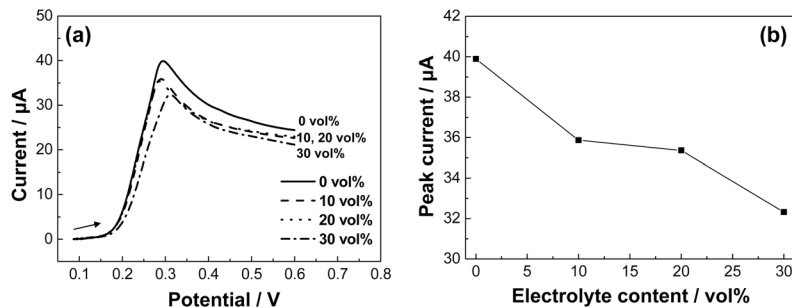


Fig. 7. (a) Linear sweep voltammograms of 10 mM (550 ppm)  $[Mn^{2+}]$  in  $NH_3-NH_4Cl$  buffer solutions with 0, 10, 20, 30 vol% electrolyte (1 M  $LiPF_6$  EC/EMC (1/2)), (b) Relationship between electrolyte content and the peak current.

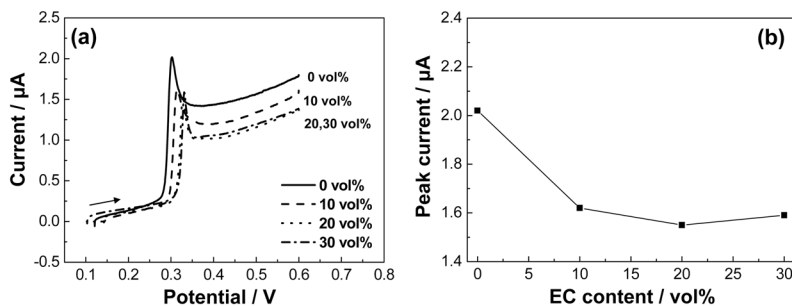


Fig. 8. (a) Linear sweep voltammograms of 1 mM (55 ppm)  $[Mn^{2+}]$  in  $NH_3-NH_4Cl$  buffer solutions with 0, 10, 20, 30 vol% EC, (b) Relationship between EC content and the peak current.

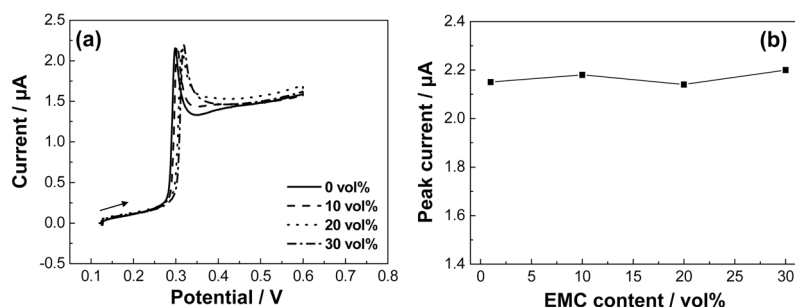


Fig. 9. (a) Linear sweep voltammograms of 1 mM (55 ppm)  $[\text{Mn}^{2+}]$  in  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  buffer solutions with 0, 10, 20, 30 vol% EMC, (b) Relationship between EMC content and the peak current.

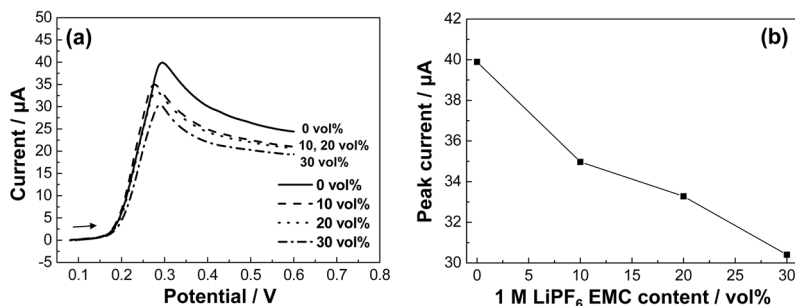


Fig. 10. (a) Linear sweep voltammograms of 1 mM (55 ppm)  $[\text{Mn}^{2+}]$  in  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  buffer solutions with 0, 10, 20, 30 vol% 1 M  $\text{LiPF}_6$  EMC, (b) Relationship between 1 M  $\text{LiPF}_6$  EMC content and the peak current.

소하였기 때문에 사료된다. 수용액에서는 약 0.05% 내외의  $\text{LiPF}_6$ 가 HF로 가수분해되는 것으로 알려져 있다.<sup>8)</sup> 따라서 1 M  $\text{LiPF}_6$  전해액 30 vol% 첨가 시, 측정용액에는 약 1 mM의 HF가 생성된다. 이는 pH 8.9 0.04 M  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  완충용액의 pH를 8.83으로 낮추게 되며, 따라서  $\text{Mn}^{2+}$ 이온의 산화전류는 감소하게 될 것이다 (Fig. 2).

또한, EC에 의한  $\text{Mn}^{2+}$ 이온의 산화 전류를 감소시키는 것은 다음과 같이 추정해볼 수 있다. 전해액이 첨가되지 않은 수용액에 존재하는  $\text{Mn}^{2+}$ 이온은  $\text{H}_2\text{O}$ 에 의해 solvation 되어 있다. 만일, EC가  $\text{H}_2\text{O}$ 보다  $\text{Mn}^{2+}$ 이온을 더 강하게 solvation 한다고 가정하면,  $\text{Mn}^{2+}$ 이온은 EC에 의해 선택적으로 solvation 될 것이다. EC에 의해 더 강하게 solvation된  $\text{Mn}^{2+}$  이온은  $\text{H}_2\text{O}$ 에 의해 solvation된 이온보다 산화되기가 더 어려울 것이며, 이는 산화전압의 (+) 방향으로의 이동 및 산화전류의 감소를 가져오게 된다. 반면, EMC는  $\text{H}_2\text{O}$ 보다  $\text{Mn}^{2+}$ 이온에 대한 solvation 능력이 약하기 때문에, EMC가 첨가되더라도 산화 반응은 영향을 받지 않을 것으로 사료된다.

이상의 EC와 EMC의  $\text{Mn}^{2+}$  이온 산화 반응에 대한 결과를 바탕으로, LMO로부터의  $\text{Mn}^{2+}$ 이온 용출은 EMC

보다는 EC에 의해 더욱 촉진될 수 있으며, 따라서  $\text{Mn}^{2+}$ 이온 용출의 최소화 관점에서 EC의 함량을 최소화하는 전해액 조성이 바람직 할 것으로 유추해볼 수 있다. 향후, 본 연구에서 정립된 간단하고 신속한 전기화학적  $\text{Mn}^{2+}$ 이온 분석법을 이용하여 고온에서의 LMO의  $\text{Mn}^{2+}$  용출 반응에 대한 전해액 조성사이의 상관관계에 대한 체계적인 연구를 진행할 예정이다.

#### 4. 결 론

LMO의  $\text{Mn}^{2+}$ 이온 용출현상을 연구하기 위한 목적으로 미량의  $\text{Mn}^{2+}$ 이온 정량을 위한 전기화학적 분석법을 정립하였다. 본 연구에서 도출된 방법은 기존의 ICP-MS나 AAS와 같은 분광학적 장비대신, 범용의 전기화학 장비를 활용하기 때문에 측정비용이 훨씬 낮으며, 측정이 용이하고 신속하다는 장점을 가진다. 본 분석법의 검출한계는 기존 분광학적 분석법에 비해 다소 높지만, LMO로부터 용출되는 미량의  $\text{Mn}^{2+}$ 이온 정량에 충분한 수준이다. 이러한 장점들은 향후 LMO의  $\text{Mn}^{2+}$  용출 반응에 대한 전해액 조성이나, LMO 전극 체 조성 및 설계 변수 영향 규명과 같이 많은 측정 빈

도가 요구되는 연구 분야에서 매우 유용하게 활용할 것으로 기대된다.

### 감사의 글

본 논문은 교육과학기술부 및 대구경북과학기술원의 지원(11-BD-0405), 지식경제부의 부품소재기술개발사업의 지원(10033239)을 받아 수행된 연구결과입니다.

### 참고문헌

1. C.-H. Doh, J.-H. Lee, D.-J. Lee, B.-S. Jin and S.-I. Moon, 'The quantitative analyses of the dissolved manganese in the electrolyte of  $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cell using by ion chromatography' *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **30**, 2429, (2009).
2. M. Sano, T. Hattori, T. Hibino and M. Fujita, 'Improved  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /Graphite Li-Ion cells at  $55^\circ\text{C}$ ' *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10**, A270, (2007).
3. K. Takahashi, M. Saitoh, N. Asakura, T. Hibino, M. Sano, M. Fujita and K. Kifune, 'Electrochemical properties of lithium manganese oxides with different surface areas for lithium ion batteries' *J. Power Sources*, **136**, 115, (2004).
4. D. H. Jang, Y. J. Shin and S. M. Oh, 'Dissolution of spinel oxides and capacity losses in 4 V  $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  Cells' *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2204, (1996).
5. D. H. Jang and S. M. Oh, 'Electrolyte effects on spinel dissolution and cathodic capacity losses in 4 V  $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  rechargeable cells' *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3342, (1997).
6. H. Lee, J.-J. Cho, J. Kim and H.-J. Kim 'Comparison of voltammetric responses over the cathodic region in  $\text{LiPF}_6$  and  $\text{LiBETI}$  with and without  $\text{HF}$ ' *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1193, (2005).
7. J. Di and F. Zhang, 'Voltammetry determination of trace manganese with pretreatment glassy carbon electrode by linear sweep voltammetry' *Talanta*, **60**, 31, (2003).
8. K. Tasaki, K. Kanda, S. Nakamura, and M. Ue, 'Decomposition of  $\text{LiPF}_6$  and stability of  $\text{PF}_5$  in Li-ion battery electrolyte' *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A1628, (2003).