

온도에 따른 층상 망간 산화물, $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 의 구조변화와 전기화학적 특성에 관한 연구

조명훈, 박기수, 문성식, 선양국*, 남기석
전북대학교 화학공학부, 한양대학교 응용화학공학부*

Structural and Electrochemical Characterization of Layered Manganese Oxide, $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$, prepared at Different Temperatures

Myung Hun Cho, Ki Soo Park, Seong Sik Moon, Yang-Kook Sun, Kee Suk Nahm
School of Chemical Engineering & Technology, Chonbuk National University
Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Hanyang University*

서론

현재 상용화 되고있는 이차전지 양극재료인 LiCoO_2 는 가격이 높고 친환경적이지 못한 이유로 이를 대체하기 위한 많은 연구가 진행되어져 왔다. 많은 대체 재료들 가운데 Mn을 중심금속으로 하는 양극물질은 낮은 가격, 친환경성, 안정성, 많은 매장량 등의 장점으로 인하여 집중적으로 연구되어져 왔다. 이 중에서 이온교환법에 의한 층상구조의 양극물질 합성은 크게 두 가지 구조로 분리되어 연구되었다. P3구조에서 이온교환 된 O3구조와 P2구조에서 이온교환 된 O2구조가 대표적이다. P3, O3, P2, O2에서 각각 알파벳 첫 글자는 알칼리 양이온이 위치한 자리가 prismatic인지 octahedral인지를 나타내고 뒤의 숫자는 단위격자 내에 MO_2 (금속산화물)층이 적층된 수를 나타낸다. P3구조는 알칼리 양이온이 prismatic 위치에 있으며 단위격자 내에 MO_2 층이 3번 적층된 구조이고 O3구조는 알칼리 양이온이 octahedral 위치에 있으며 단위격자 내에 MO_2 층이 3번 적층됨을 뜻한다 [1]. P3구조에서 이온교환 된 O3구조 양극물질은 초기 방전용량은 높지만 보다 안정한 상인 스피넬로의 전이가 발생하여 급격한 방전용량 감소를 보인다고 알려져 있다 [2]. 반면 P2구조에서 이온교환 된 O2구조의 양극물질은 초기용량은 O3구조 양극물질보다 낮지만 싸이클 특성이 우수하고 단조로운 방전곡선을 나타낸다고 알려져 있다 [3]. 본 연구에서는 합성온도에 따라 P3구조에서 P2구조로의 상전이와 시료의 형태, 크기, 전기화학적 특성의 상호 연관성에 관한 연구가 진행되어졌다. 특히 저온에서 합성되어진 O3구조의 양극물질은 초기 방전용량이 높고 우수한 싸이클 특성을 보였다.

실험

양극재료는 수화법의 하나인 졸-겔법으로 합성하였다 [4]. Lithium acetate ($\text{CH}_3\text{COOLi}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), nickel acetate ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), manganese acetate ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), sodium acetate (CH_3COONa)를 출발물질로 사용하였으며 킬레이트제로는 adipic acid ($\text{HOO}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$)를 사용하였다. 증류수에 adipic acid를 용해시킨 후 출발물질 수용액을 서서히 첨가하였다. 혼합되어진 수용액은 7 ~ 8 시간 동안 가열 증발시켜 졸 상태로 만든 후 진공오븐에서 가열 건조하여 겔 전구체를 얻었다. 유기물의 분해를 위해 450°C 에서 전처리를 수행한 후 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ 범위에서 10 시간 동안 소결하였다. 소결된 시료는 액체질소에 급냉(Quenching) 한 후 다시 진공오븐에서 3 시간 동안 가열 건조하였다. 합성되어진 시료, $\text{Na}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 를 둥근 플라스크에 넣고 과량의 LiBr과 n-hexanol을 혼합하여 3 시간 동안 이온교환하였다. 이온교환이 끝난 시료는 methanol로 세척을 한 후 진공오븐에서 가열 건조하여 최종시료인 $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 를 얻었다.

합성된 시료는 구조변화를 보기 위해 X-선 회절분석 (XRD)을 수행하였고, 표면관찰을 위해 전계 방출 주사 전자 현미경 (FE-SEM) 분석을 수행하였다. 또한 양극재료의 입도분

포를 확인하기 위하여 입도분석 (PSA)을 하였으며 최종적으로 각 시료의 전기화학적 특성을 보기 위해 충·방전실험을 진행하였다. 충·방전실험은 CR-2032 coin-type 전지를 조립하여 수행하였다. 양극은 합성된 시료 20 mg과 전도성 결합제 12 mg (TAB (Teflonized acetylene black) 8mg, graphite 4mg)을 혼합하여 만들었고 음극은 금속 리튬을 사용하였다. 전해질은 1 M LiPF₆-EC/DMC (1:2 by volume)를 사용하였고 분리막은 polyethylene을 사용하였다. 전압 2.0 ~ 4.6 V 범위에서 40 mAh/g (0.4 mA/cm²)의 전류밀도로 실험하였다.

결과 및 토론

그림 1은 합성된 시료의 이온교환 전·후의 XRD 결과이다. 좌측은 이온교환 전의 시료, Na_{0.7}[Li_{1/12}Ni_{1/12}Mn_{5/6}]O₂의 결과이고 우측은 이온교환 후의 시료, Li_{0.7}[Li_{1/12}Ni_{1/12}Mn_{5/6}]O₂에 대한 결과이다. 이온교환 전의 시료에서 700°C미만의 시료들은 P3구조로 합성되었다. 하지만 700°C의 시료에서는 40°, 44°, 48°, 62°에서 P2구조로 보이는 피크들이 약하게 나타나고 있다. 이는 P3구조에서 P2구조로의 발달 과정에서 나타나는 피크들로 생각된다. 800°C 이상의 시료는 P2구조로 합성되었다. 이 구간에서도 역시 800°C의 시료에서 P3구조에서 나타나는 피크들이 일부 존재하였다. 이도 역시 P3구조에서 P2구조로 상이 전이되는 과정에서 보이는 피크들로 생각된다. 500°C에서 1000°C까지의 XRD결과에서 온도가 증가함에 따라서 P3구조에서 P2구조로의 전이가 일어나고 그 경계영역은 700°C와 800°C 사이임을 알 수 있었다. 이들의 이온교환 후의 시료에 대한 XRD 결과에서는 중간 단계의 생성물에 의한 피크들은 미약하여 700°C에서의 16°부근의 피크를 제외하면 두 가지 상으로 명확히 나뉘어졌다. P3구조의 이온교환반응은 O3구조로 완전히 이온교환 되었음을 알 수 있다. 하지만 P2구조에 대한 이온교환반응은 완전히 이루어지지 않았다. 특히 고온에서 합성된 P2구조일수록 16° 부근의 잔존 피크들의 세기가 커서 이온교환이 이루어지지 않았음을 알 수 있었다. 이들의 완전한 이온교환을 위해서는 더욱 장시간의 이온교환 시간이나 더 높은 온도에서의 이온교환방법 등이 필요하다고 생각된다.

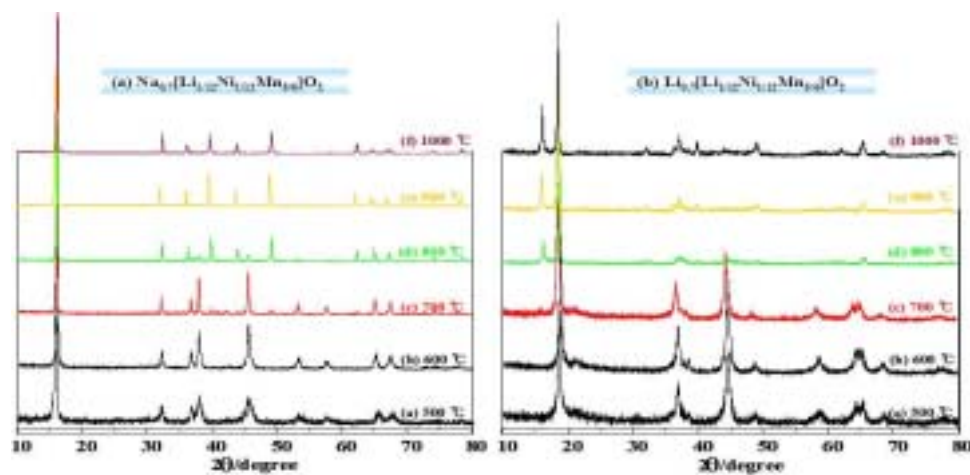


Fig. 1. XRD patterns for (left) Na_{0.7}[Li_{1/12}Ni_{1/12}Mn_{5/6}]O₂ and (right) Li_{0.7}[Li_{1/12}Ni_{1/12}Mn_{5/6}]O₂ at various temperatures.

그림 2는 이온교환 후 시료, Li_{0.7}[Li_{1/12}Ni_{1/12}Mn_{5/6}]O₂의 FE-SEM 결과이다. 700°C 미만의 O3구조에서는 입자가 매우 작고 특정한 방향의 면이나 각이 발달하지 않았다. 하지만 800°C 이상의 O2구조의 입자들은 크기가 매우 크고 면이 잘 발달되었다. 이 사진들은 모두 같은 배율로 측정되어진 것이다. 합성온도에 따라 상이 결정되고 또한 입자의 크기와 외형이 달라짐을 잘 알 수 있다.

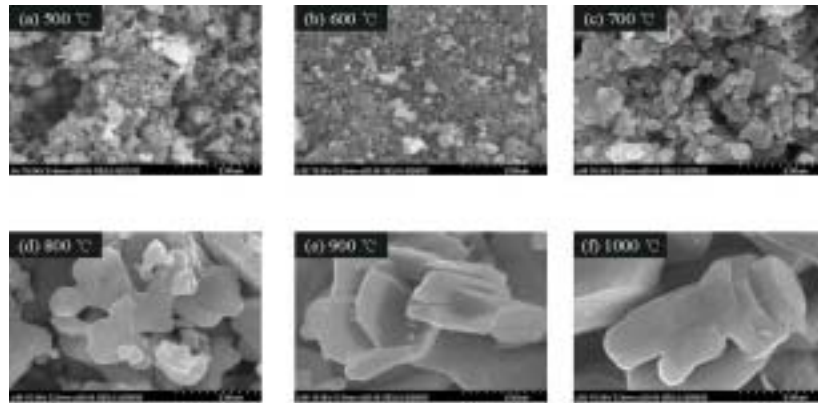


Fig. 2. FE-SEM images for $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ at various temperatures.

그림 3 은 이온교환 후 시료, $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 의 입도분포를 나타낸 것이다. 700°C 미만의 O3구조 시료들의 입도분포는 약 100 나노미터부터 1 마이크로미터 미만에서 분포하고 있다. 500°C에서 합성된 시료는 약 300 nm 크기의 시료가 가장 많았으며 600°C와 700°C의 시료는 350, 600 nm 크기의 시료가 가장 많았다. O2구조 시료들의 입도분포를 보면 800°C의 시료가 2.5 μm 로 가장 작았고 900, 1000°C의 시료들이 각각 3.5, 5 μm 크기로 가장 많이 분포되었다. 최근에 여러 연구자들은 입자의 크기가 작아질수록 더 좋은 전기화학적 특성을 나타낸다고 보고하였다 [5-6]. 따라서 위의 시료들 중에서 입자 크기가 매우 작은 O3구조의 양극물질들이 입자의 크기가 큰 O2구조 양극물질보다 더 좋은 전기화학적 특성을 보일 것으로 예상되었다.

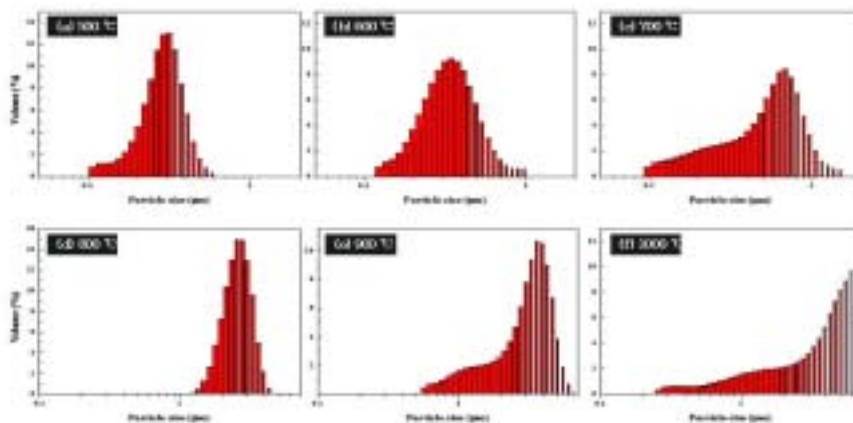


Fig. 3. Particle Size distributions for $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ at various temperatures.

그림 4는 각 시료에 대한 충·방전실험 결과를 나타내었다. 그림의 내부에는 충·방전곡선의 형태를 나타내었다. 500°C ~ 700°C 사이에서 합성된 O3구조 양극물질들의 초기 방전용량이 매우 높게 나타났다. 특히 700°C에서 합성된 시료는 초기 방전용량과 싸이클 특성이 우수하였다. 이는 양이온 도핑으로 인해 보다 안정한 상인 스피넬로의 전이를 억제하기 때문으로 생각된다. 하지만 방전곡선의 형태는 두 단계로 나타났다. 초기의 완만한 곡선이 스피넬로의 전이과정에서 3 V와 4 V의 두 층으로 분리되어지고 있다. O2구조로

합성된 양극물질의 전기화학적 특성은 문헌에 보고되어지는 특징 [3]과 다르게 사이클 특성이 좋지 않았다. 이는 완전한 이온교환이 이루어지지 않았기 때문에 초기 사이클 과정에서 급격하게 용량 감소를 보이는 것으로 생각된다. 하지만 방전곡선은 기존의 층상구조 양극물질들이 보이는 단일 스텝의 완만한 감소를 보이고 있다. 따라서 O2구조로의 이온교환을 깨끗하게 하면 보다 우수한 전기화학적 특성을 보일 것으로 기대된다.

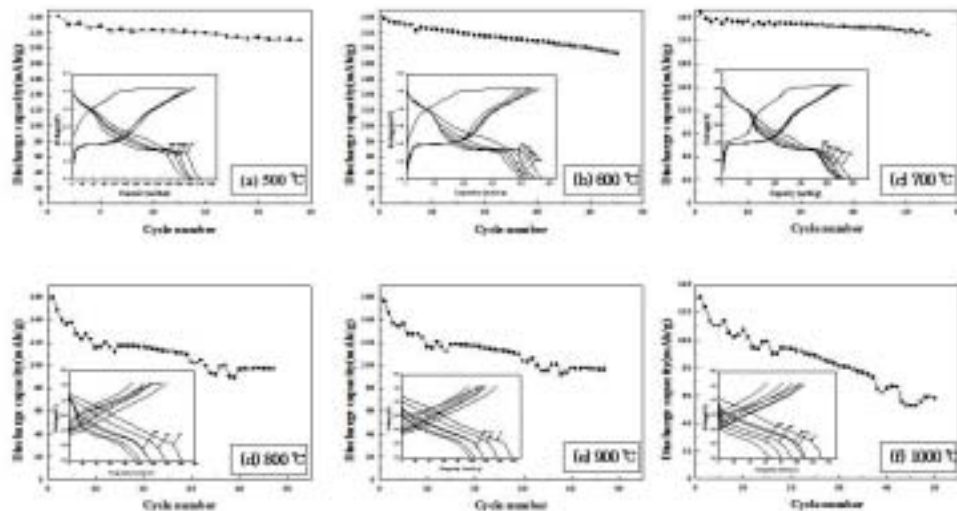


Fig. 4. Charge-discharge curves and discharge capacity vs. number of cycles for $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ at various temperatures.

결론

온도에 따른 층상구조 양극 물질의 구조를 보았다. 700°C 미만에서는 P3구조로 합성되었고 이들의 이온교환도 O3구조로 깨끗하게 이루어졌다. 800°C 이상에서는 P2구조로 합성되었으나 O2구조로 깨끗하게 이온교환 되지 않았다. O3구조의 입자는 매우 작아 나노미터 크기를 보였으며 O2구조의 입자는 매우 커서 마이크로미터의 입자 크기를 보였다. O3구조 양극물질의 방전용량은 초기 245 mAh/g으로 매우 높게 나타났으며 사이클 특성도 우수하였다. 반면 O2구조 양극물질의 방전용량은 초기 160 mAh/g로 낮았으며 사이클 특성도 좋지 않았다.

감사

본 연구는 정보통신부 “대학 IT 연구센터 육성사업”에 의해 지원되었습니다.

참고문헌

1. C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagenmueller, : Physica 99B 81(1980).
2. G. Vitins and K. West, : J. Electrochem. Soc., 144 2587 (1997).
3. J. M. Paulsen, C. L. Thomas, and J. R. Dahn, : J. Electrochem. Soc., 147 861 (2000).
4. S. H. Park, K. S. Park, Y. K. Sun, and K. S. Nahm, : J. Electrochem. Soc., 147 2116 (2000).
5. Y. S. Lee and M. Yoshio, : Electrochem. Solid-State Lett., 4 (10) A166 (2001).
6. S. H. Kang, J. B. Goodenough, and L. K. Rabenberg, : Chem. Mater., 13 1758 (2001).