

O3 구조를 갖는 층간망간산화물의 합성 및 전기화학적 특성 연구

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

Synthesis and Electrochemical Characteristics of Layered Manganese Oxides with O3 structure

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

서론

현재의 리튬2차전지는 친환경적이고 낮은 가격을 가지면서 높은 방전용량을 나타내는 재료를 요구하고 있다. LiMnO_2 는 초기 방전용량이 높고 친환경적이며 열적안정성이 우수하여 리튬2차전지의 요건을 충족하고 있다. 그러나 충·방전이 진행됨에 따라 스피넬로의 전이로 인해 급격한 방전용량 감소가 발생하는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 많은 연구자들은 Mn 위치에 다른 양이온(Al, Ni, Co, Cr, Cu, Fe 등)을 도핑하는 방법을 이용하여 왔다 [1-4]. 도핑에 의해 방전용량 감소를 비교적 줄일 수 있었지만 초기 방전용량이 비교적 낮아진 단점이 발생하였다. 또한 도핑을 함으로서 방전용량 감소가 낮아지는 현상이 나타나는 원인을 규명 위한 연구가 많은 연구자들에 의해 수행되었다. Lu 등 [3]은 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ 를 합성하여 충전할 경우 Ni^{4+} 이온이 Ni^{2+} 이온으로 완전히 환원된 후에 Mn^{4+} 이온이 Mn^{3+} 이온으로 환원되어 망간의 산화수 변화를 억제하여 방전용량 감소를 억제하는 역할을 한다고 보고하고 있다. 한편 A. R. Armstrong 등 [5]은 초기 합성된 망간산화물이 충·방전이 진행됨에 따라 나노영역을 갖는 구조로 변화하여 방전용량 감소를 억제한다고 보고하고 있다.

따라서 본 연구에서는 Ni가 Li와 동일한 양론비로 혼합된 재료와 Ni가 존재하지 않는 재료를 합성하여 Ni가 충·방전시 구조에 미치는 영향성을 관찰하였다. 또한 합성시료를 초기에 나노구조를 갖는 재료로 합성하여 방전용량감소를 억제하기 위해 시도하였다. 이러한 나노구조의 형성은 표면적을 증가시켜 단위 질량당 반응량을 증가시키고 구조적 전이가 비교적 작아서 방전용량감소를 억제할 수 있다고 생각한다.

실험

$\text{Na}_{0.7}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 와 $\text{Na}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 는 Sol-gel법을 이용하여 합성하였다. 합성을 위한 출발 물질은 sodium acetate ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$), manganese acetate ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), lithium acetate ($\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)를 이용하였다. 출발물질을 정확한 양론비로 정량하여 킬레이트제와 혼합한 후 80~90°C로 가열하여 백색의 졸을 형성한 후 내재되어 있는 수분을 제거하기 위해 진공오븐에서 10시간 동안 건조시켜 겔을 얻었다. 얻어진 겔 전구체에 포함되어 있는 유기 화합물을 제거하기 위해 1°C/min의 승온속도로 450°C에서 10시간동안 공기중에서 분해하였다. 유기물이 분해된 시료를 700°C에서 10시간동안 소결하였다. 소결된 시료는 액체질소를 이용하여 급냉한 후 분쇄하여 $\text{Na}_{0.7}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 와 $\text{Na}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 분말을 합성하였다. 이온교환은 다음과 같은 방법으로 수행하였다. 핵산을 150 ml 에 졸-겔법에 의해 얻어진 미세한 분말 5 g과 LiBr 55 g을 첨가하여 혼합물을 제조하였다. 혼합된 용액을 160 °C, 아르곤 분위기에서 환류하면서 3시간동안 반응시켰다. 반응한 용액을 감압장치 (aspirator)를 이용하여 용매를 걸러내고 남아 있는 분말을 메탄올로 세척한 후 180°C, 진공상태에서 건조하여

$\text{Na}_{0.7}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 와 $\text{Na}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 분말을 제조하였다.

본론

그림 1 (a)와 (b)는 700°C에서 아디프산을 이용하여 합성된 $\text{Na}_{0.7}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 와 $\text{Na}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 분말에 대한 XRD peak에 대해 나타내었다. 합성된 두 시료 모두 P3 구조와 P2 구조가 혼합된 상을 나타내었다. 별표는 P2구조의 특징적인 peak을 나타내었다. P3 구조의 주 peak는 $2\theta = 18^\circ$ 와 36° 및 46° 에서 관찰되고 $2\theta = 53^\circ$ 와 57° 에서 P2 구조와 P3 구조에서 관찰되지 않은 특성 peak이 발생한다. 또한 $2\theta = 66^\circ$ 와 67° 에서 두 peak가 발생하는 특징을 가지고 있다. 또한 본 실험에서 합성된 $\text{Na}_{0.7}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 와 $\text{Na}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 는 전형적인 P3 구조를 기본구조로 P2 구조로 전이되는 중간 재료로 합성되었음을 확인할 수 있었다.

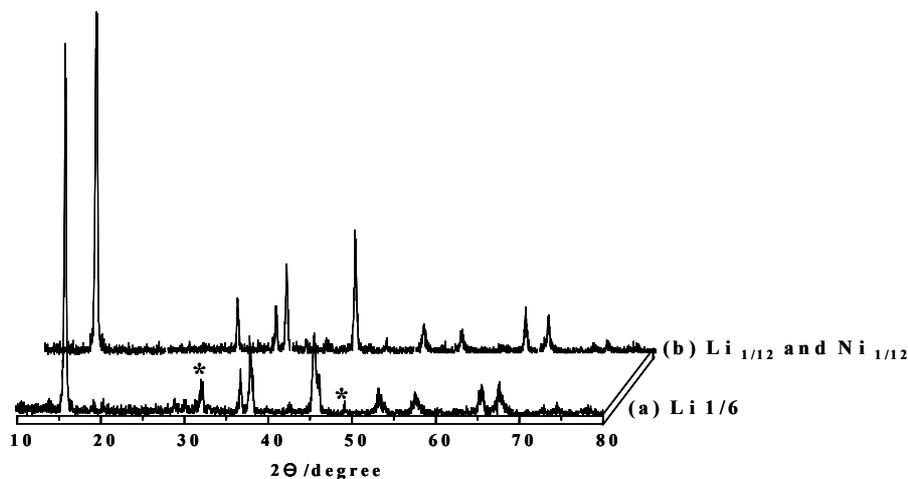


Fig. 1. XRD spectra for (a) $\text{Na}_{0.7}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ and (b) $\text{Na}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ precursors synthesized using adipic acid at 700 °C.

그림 2는 $\text{Na}_{0.7}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 와 $\text{Na}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 분말의 Na자리를 이온교환법에 의해 Li로 치환하여 합성된 (a) $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 와 (b) $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 분말의 XRD 패턴을 나타내었다. 합성된 시료는 동일한 XRD 패턴을 나타내었고 소량의 O2 구조를 함유하는 전형적인 rhombohedral O3 층상구조를 나타내었다. 합성된 시료의 구조를 분석하기 위해 각각의 격자상수를 구해보았다. 합성된 시료의 격자상수는 각각 $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 와 $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 에 대하여 a는 2.88과 2.91이고 c는 14.47과 14.99이었다. 따라서 $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 와 $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 의 a/c는 각각 5.02와 5.15로서 합성된 시료는 spinel 구조가 갖는 c/a의 4.9보다 높기 때문에 cubic 구조로 형성되지 않았음을 관찰 수 있었다.

그림 3 (a)와 (b)는 각각 $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 와 $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 분말의 SEM 이미지를 도시하였다. 또한 (c)에 이들을 확대한 이미지를 도시하였다. 합성된 시료는 모두 나노크기의 입자로 합성되었다. $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 의 입자 크기는 $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 에 비해 비교적 크게 형성이 되었다. 이러한 이유는 Li와 Mn의 결합에너지 (101.9 eV)에 비해 Ni와 Mn의 결합에너지 (115.2 eV)가 더 크기 때문이라고 생각한다. 그러나 비록 입자의 크기는 다르지만 두 시료 모두 나노크기의 입자크기를 갖는다는 것이다. 이러한 나노크기의 입자는 전기화학적 특성 향상에 많은 영향을 미친다.

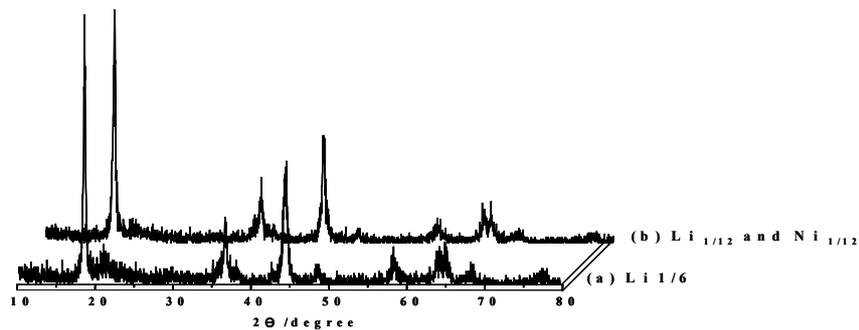


Fig. 2. XRD spectra for (a) $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ and (b) $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ prepared by ion-exchange of Li for Na in sodium manganese oxide precursors synthesized adipic acid at $700\text{ }^\circ\text{C}$.

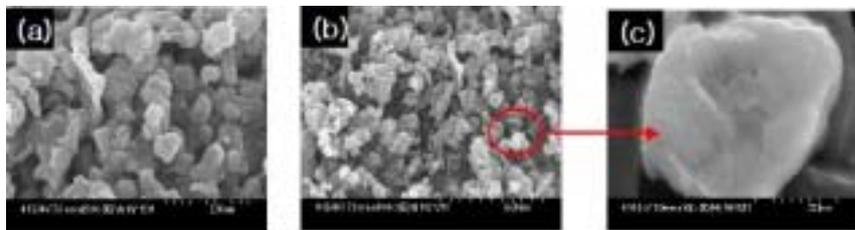


Fig. 3. SEM images for $\text{Na}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$

그림 4 (a)와 4(b) 및 (c)는 각각 $\text{Li}/\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 와 $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 의 전극에 대한 전기화학적 거동을 나타내었다. 합성된 두 시료 모두 첫 사이클은 비교적 층상 구조의 특성을 나타내지만 충·방전이 진행될수록 spinel 구조로의 전이가 발생하였다. $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 경우에는 충·방전이 진행될수록 3 V 지역의 방전용량이 급격히 감소하는 경향을 나타내고 이에 따라 초기 용량에 비하여 빠른 방전용량감소가 발생한다. 이러한 방전용량감소는 A. R. Armstrong 등[5]이 보고한 것처럼 충·방전이 진행됨에 따라 층상구조의 LiMnO_2 가 spinel 구조로 전이함에 따라 발생한다. 그러나 $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 의 경우, 초기에는 $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 와 비슷한 전기화학적 거동을 나타내지만 충·방전이 진행됨에 따라 spinel 구조와 같은 구조로의 전이가 나타나는 것은 $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 와 같은 공통점이지만 방전용량 감소가 매우 줄어드는 것을 관찰할 수 있다. $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 에서 이러한 거동이 나타나는 것은 급격히 줄었던 3 V 지역에서의 방전용량이 거의 줄어들지 않았기 때문이다.

그림 4. (c)는 상온에서 2.0 V에서 4.6 V사이에서 측정된 $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 와 $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 에 대한 사이클 수에 따른 방전용량을 나타내었다. $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 와 $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 의 초기 방전용량은 각각 261 mAh/g과 248 mAh/g으로 관찰되었다. 그러나 45 사이클후의 $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 와 $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 의 방전용량은 174 mAh/g과 221 mAh/g으로 전자가 후자에 비해 매우 높은 방전용량감소율을 나타내었다. $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 의 경우에는 나노영역을 갖는 상이 형성되어 초기 방전용량이 매우 높게 발생하였지만 급격한 방전용량 감소가 발생하였다. 그러나 $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 의 경우에는 초기 방전용량도 매우 높고 방전용량감소가 비교적 적었다. 이러한 이유는 합성된 두 시료 모두 나노영역을 갖는 상으로 형성이 되어 반응 표면적이 증가하여 초기 방전용량이 매우 높게 관찰되었다. 그러나 충·방전이 진행함에 따라 발생하는 방전용량 감소는 Mn의 산화수 변화에 따라 설명되어진

다. $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 는 Li는 산화수가 +1가 만이 존재하여 충-방전하는 동안 Mn의 산화수가 +4가에서 +3가로 전이하는 것을 제어할 수 없어 Jahn-Teller distortion이 발생한다. 따라서 충방전이 진행됨에 따라 망간의 산화수가 +3가로 전이하고 Jahn-Teller distortion에 의해 급격한 방전용량감소가 발생한다. 그러나 $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 의 경우에는 충전이 진행되는 동안 Ni^{4+} 이온이 완전히 Ni^{2+} 이온으로 환원된 후에 Mn^{4+} 이온이 Mn^{3+} 이온으로 환원되어진다. 따라서 Jahn-Teller distortion이 발생하는 Mn^{3+} 이온으로의 전이를 억제되어 낮은 방전용량감소를 갖는다.

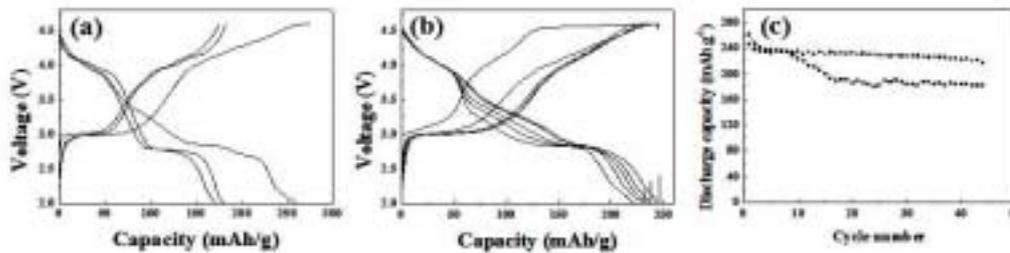


Fig. 4. Charge-discharge curves of (a) $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ (b) $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ prepared using adipic acid. (c) Plots of specific discharge capacity versus cyclic number for (a), (b).

결론

층간망간산화물인 $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 와 $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 를 졸-겔법을 이용하여 합성하였다. 합성된 두 시료는 소량의 O_2 구조를 함유하는 전형적인 rhombohedral O_3 층상구조를 나타내었다. 또한 두 시료 모두 나노크기를 갖는 재료로 합성이 되었고 $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 의 입자 크기가 $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 의 입자크기에 비해 비교적 크게 형성이 되었다. 전기화학적 거동을 관찰한 결과 합성된 두 시료 모두 첫 사이클은 비교적 층상구조의 특성을 나타내지만 충-방전이 진행될수록 spinel 구조로의 전이가 발생하였다. $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 와 $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 의 초기 방전용량은 각각 261 mAh/g과 248 mAh/g으로 관찰되었다. 그러나 45 사이클후의 $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 과 $\text{Li}_{0.7}[\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ 의 방전용량은 174 mAh/g과 221 mAh/g으로 전자가 후자에 비해 매우 높은 방전용량감소율을 나타내었다.

감사

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

참고문헌

1. I. Taniguchi, D. Song and M. Wakihara, : J. Power Sources, 109, 333 (2002)
2. S. Suzuki, M. Tomita, S. Okada and H. Arai, : J. Physics and Chemistry of Solids, 57, 1851 (1996)
3. Z. Lu, D. D. Macneil, and J. R. Dahn, : Electrochem. Solid State Lett., 4, A200 (2001)
4. Z. P. Guo, S. Zhong, G. X. Wang, G. Walter, H. K. Liu, and S. X. Dou, : J. Electrochem. Soc., 149, 792 (2002)
5. A. R. Armstrong, A. J. Paterson, A. D. Robertson, P. G. Bruce, : Chem. Mater., 14, 710 (2002)