

## 차세대 2차전지용 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{M}_y]\text{O}_2$ 의 합성 및 층상구조 연구

최진범<sup>1</sup>, 박종원<sup>2</sup>, 이승원<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 경상대학교 지구환경과학과(jbchoi@gsnu.ac.kr)

<sup>2</sup> 한양대학교 재료금속공학부, BK21 과학기술분야 재료사업단

### 1. 서론

최근 전자산업, 이동통신, 및 정보통신 등 커뮤니케이션 산업의 급속한 발전과 전자기기의 경박단소화 요구에 부응하여 노트북 PC, 휴대폰, PDA, 디지털카메라, 캠코더 등 모바일 IT의 수요가 급속히 늘어나면서 고성능, 고용량, 고밀도의 소형 전지 및 향후 전력저장 및 전기자동차용 대형 전지용으로 차세대 2차전지의 개발이 세계 각국에서 경쟁적으로 진행되고 있다(MacNeil *et al.*, 2000; Numata *et al.*, 1999). 2차전지 산업은 미국 및 일본의 기술선진국으로부터 대부분 소재를 수입하고 있어 경쟁력 확보에 많은 어려움이 있으며, 기술이전의 원천적 봉쇄로 인해 소재의 국산화 연구가 절대적으로 필요하다.

최근 활발히 연구가 진행되는 층상 구조의 리튬이산화망간( $\text{LiMnO}_2$ )은 스핀넬형 망간재료( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )에 비해서 대략 2배의 이론 용량(285 mAh/g)을 갖고, 2차원적 층간 공간을 통한  $\text{Li}^{4+}$  이온의 확산에 의해 높은 전류밀도를 낼 수 있는 전극재료로 알려져 있다(Paulsen and Dahn, 2000). 그러나 합성이 용이하지 않아 제조과정이 단순하지 않으며( $\text{NaMnO}_2$ 를 합성한 후, Na를 Li로 이온교환형태로 치환시킴), 2차 전지용 양극재료로 사용할 경우 스핀넬과의 결정구조의 유사성으로 인해 충·방전을 반복함에 따라 층상 구조가 스핀넬 구조로 상전이하는 현상이 발생하여 가역성이 떨어지는 단점이 있어 상용화에 제약을 받고 있다.

다행히 공침법(Co-precipitation method)으로 층상 Mn 양극재료 합성이 연구되고 있다(Lu and Dahn, 2001; Lu *et al.*, 2001). 공침법은 기존의 졸겔법 및 고상법으로 제조할 수 없는 구조를 설계하거나 나노 크기의 분말을 제조할 수 있어 매우 활발히 연구가 진행되고 있다. 이런 제조법은 과거와 달리 단일상보다는 복잡한 재료이므로 조성 분석만으로는 정확한 화학식을 결정할 수 없으며, 특히 리튬의 탈삽입에 따른 구조자리에서의 조성변화도 측정할 수 없다. 따라서 정확한 화학식을 결정하거나 격자상수 및 층상구조의 결정을 위해 분말시료에 대한 리트벨트 구조분석(Rietveld, 1969)은 유일한 도구이자 필수적이라 할 수 있다. 이번 연구는 공침법으로  $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{M}_y]\text{O}_2$  ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{Co}$ ) 화학식을 갖는 양극재료를 합성하여 각각 650, 850°C로 안정화시킨 후, 리트벨트구조 분석으로 층상구조 특성을 연구하고자 한다.

### 2. 시료 합성 및 실험 방법

원하는  $\text{LiMnO}_2$  양극재료를 얻기 위해 공침법(Co-precipitation method)으로 제조하였다. 우선  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 NaOH(또는 LiOH) 용액에 넣어 공침시켜 혼합수산화염을 만든다. 이때 공기분위기에서 열처리하면 Cr이 6가로 산화되어 불순물인  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ 가 생성되며, 이는 물에 녹는 성질을 갖고 있어 수세하여 제거한다. 그 후, 남은 분말을 건조시켜 LiOH 용액을 첨가하여 각각 650(#CR650), 850°C(#CR850)로 가열시켜 원하는 시료를 얻었다.

이 시료를 고분해능 X-선 회절기(SIMENS D005)를 사용하여 리트벨트를 위한 데이터를 수집하였다. 실험 조건은 40kV/25mA의 조건하에서 흑연 단색화 장치에 의한 CuK $\alpha$  단일파

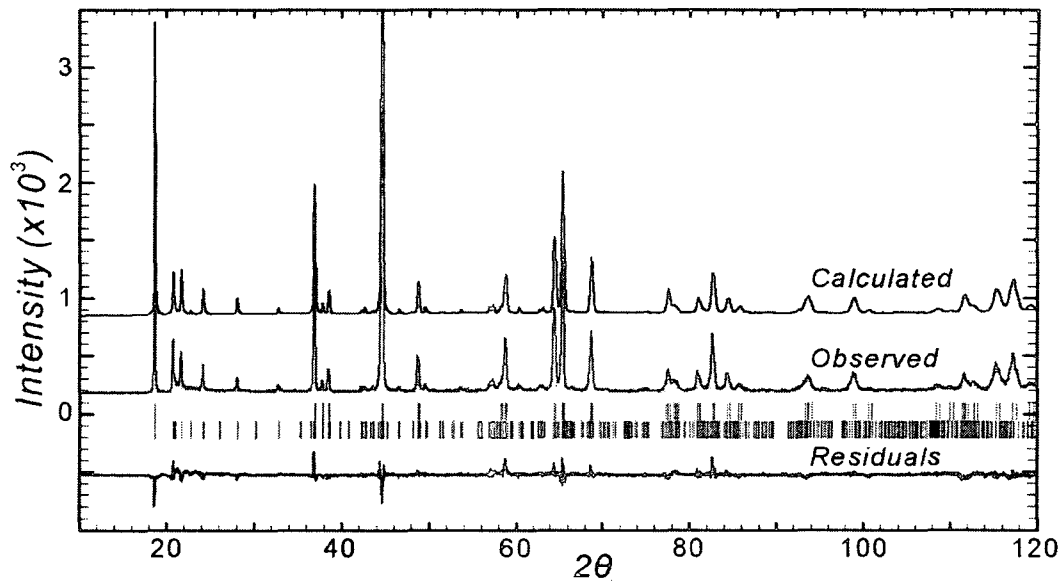


그림 1. 시료 #CR850의 X-선 회절 관측치(observed), 리트벨트 계산치(calculated), 및 차이(residuals) 패턴. 수직바는  $\text{LiMnO}_2$ (상),  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ (하)를 나타낸다.

장을 사용하여 스텝-스캔 방식으로 회절값을 기록하였다.  $10\sim 120^\circ 2\theta$  구간에서 주사 간격  $0.02^\circ$ , 주사 시간은 40초였으며, 총 5,501개의 데이터가 기록되었다.

리트벨트 구조계산에서는 DBW 프로그램(Wiles and Young, 1981)을 기반으로 개발되어 현재 윈도우 GUI 환경에서 작동하는 FullProf 2000 (Rodríguez-Carvajal, 2002)를 사용하였다. 계산에 참여한 초기 구조모델로는 Arai 등 (2000)의 데이터를 사용하였으며, 계산 방법은 최진범과 김태현(2001)에 자세히 언급되어 있다.

### 3. 결과 및 토론

합성된 시료에 대한 XRD 패턴을 보면 Lu 등 (2002)이 제시한  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 의 이론적인 패턴과 잘 일치하고 있다. 특히  $4.746\text{Å}$ (003)과  $2.028\text{Å}$ (104) 회절선과  $65^\circ$  부근의 2중 회절선  $1.4436\text{Å}$ (018)과  $1.4253\text{Å}$ (110)은 스피넬 구조와 차별화되는 층상구조의 특징( $\text{LiMnO}_2$ )을 보여준다 (Lu *et al.*, 2002).  $20\sim 33^\circ$  사이의 5개 회절선과 회절선 (104) 전후의 피크들은 Li와 Mn의 superlattice ordering에 의한  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 의  $C2/c$ 의 패턴( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ )을 나타낸다.

따라서 이에 근거하여 리트벨트 계산에 공간군  $R3m$ 을 갖는 층상형  $\text{LiMnO}_2$ 와 공간군  $C2/c$ 를 갖는 superlattice  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ (Massarott *et al.*, 1997)를 함께 참여시켰다. 그림 1은 시료 #CR850의 리트벨트 계산 결과 관측 패턴(observed), 계산 패턴(calculated), 및 그 차이(residual)를 나타내었다. 이 때 층상형 리튬 양극 재료의 단위포는 육방정계로서 #CR650은  $a=2.8520(2)\text{Å}$ ,  $c=14.248(2)\text{Å}$ , #CR850은  $a=2.8504(1)\text{Å}$ ,  $c=14.2371(7)\text{Å}$ 으로 각각 결정되었다. 자리점유율 계산에 의해 Mn:Li의 비는 68.8%:31.2%이며, 화학식은  $\text{Li}(\text{Li}_{0.3}\text{Mn}_{0.7})\text{O}_2$ 로 결정되었다. 화학분석 자료에 의하면 #CR650에는 Li가 8.73%, Mn이 41.4%, 및 Cr이 6.45%, 그리고 #CR850에는 Li가 7.82%, Mn이 40.3%, Cr이 8%, 그리고 미량의 Na(0.013%)가 함유되어 있다. 이로부터 리트벨트 계산 결과와 함께 고려하여 화학조성을 계산하면 #CR650은  $\text{Li}[\text{Li}_{0.35}\text{Mn}_{0.56}\text{Cr}_{0.09}]\text{O}_2$ , #CR850은  $\text{Li}[\text{Li}_{0.27}\text{Mn}_{0.51}\text{Cr}_{0.13}]\text{O}_2$ 로 각각 결정되었다.

#### 4. 결론

이번 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 공침법에 의한 합성으로 층상구조를 갖는 리튬2차전지 양극 재료를 얻을 수 있었다. 특히 #CR650보다 #CR850 시료가 더 결정도가 좋아  $\text{LiCoO}_2$ 와  $\text{LiNiO}_2$ 에서 제기된 열적 불안정성 문제가 해결되었다.
- (2) 리트벨트 계산 결과 공간군  $R3m$ 으로 단위포는  $a=2.8504(1)\sim 2.8520(2)\text{\AA}$ ,  $c=14.2371(7)\sim 14.248(2)\text{\AA}$ 이며, 결정된 화학식은  $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{Cr}_y]\text{O}_2$  ( $x=0.27\sim 0.35$ ,  $y=0.09\sim 0.13$ )이다.
- (3) 향후 공침법을 적용함에 있어 pH, 전구체의 농도, 온도, 혼합속도, 분위기, 용매의 종류 등이 생성분말의 모양, 크기, 입도분포, 구형의 2차입자의 구조 등에 큰 영향을 주는 것으로 알려져 이들 요인들을 조절함으로써 보다 다양한  $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}]\text{O}_2$ 의 제조가 가능할 것이다.
- (4) 이번 연구는 공침법에 의한 합성한 시료의 일차적인 층상구조의 확인에 주안점을 두었지만, 리튬 양의 변화에 따른 단위포 등 구조 상수 변화와 전기화학적 특성 파악 및 처음 합성된 시료와 100cycle 충·방전 후의 XRD 패턴을 비교함으로써 가역반응에 의한 구조적 안정성 등이 검토되어야 할 것이다.

#### 5. 참고 문헌

- 최진범, 김태현 (2001) 리트벨트법을 이용한 K-Ba 치환 합성 홀란다이트 ( $\text{K}_2\text{xBa}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ )의 결정구조 연구. 한국광물학회지, 14, 128-136.
- Arai, H., Tsuda, M., and Sakurai, Y. (2000) Lithium nickelate electrododes with enhanced high-temperature performance and thermal stability. J. Powder Sources, 90, 76-81.
- Lu, Z., Beaulieu, L.Y., Donaberger, R.A., Thomas, C.L., and Dahn, J.R. (2002) Synthesis, structure, and electrochemical behavior of  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ . J. Electrochem. Soc., 149, A778-A791.
- Lu, Z., Donaberger, R.A., and Dahn, J.R. (2000) Superlattice ordering of Mn, Ni, and Co in layered alkali transition metal oxides with P2, P3, and O3 structures. Chem. Mater., 12, 3583-3590.
- Lu, Z. and Dahn, J.R. (2001) The effect of Co substitution for Ni on the structure and electro-chemical behavior of T2 and O2 structure  $\text{Li}_{2/3}[\text{Co}_x\text{Ni}_{1/3-x}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ . J. Electrochem. Soc., 148, A237-A240.
- MacNeil, D.D., Christensen, L., Landucci, J., Paulsen, J.M., and Dahn, J.R. (2000) An autocatalytic mechanism for the reaction of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  in electrolyte at elevated temperature. J. Electrochem. Soc., 147, 970-979.
- Massarott, V., Bini, M., Capsoni, D., Altomare, A., and Moliterni, A.G.G. (1997) Ab initio structure determination of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  from X-ray powder diffraction data. J. Appl. Cryst., 30, 123-127.
- Numata, K., Sasaki, C., and Yamanaka, S. (1999) Synthesis and characterization of layer structured solid solutions in the system of  $\text{LiCoO}_2$ - $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Solid State Ionics, 117, 257-263.
- Paulsen, J.M. and Dahn, J.R. (2000) O2 structure  $\text{Li}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ : A new layered cathode material for rechargeable lithium batteries II. Structure, composition, and

- properties. *J. Electrochem. Soc.*, 147, 2478-2485.
- Rietveld, H.M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structure. *J. Appl. Cryst.*, 2, 65-71.
- Rodríguez-Carvajal, J. (2002) An Introduction to the Program FullProf 2000 (Version July 2001) (PDF electronic manual). Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), France.
- Wiles, D.B. and Young, R.A. (1981) A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns. *J. Appl. Cryst.*, 14, 149-151.