

침전-증발법에 의해 제조된 LiMn_2O_4 분말의 특성과 형태 변화

김국태 · 심영재

경상대학교 재료공학부

Morphology and Characteristic change of LiMn_2O_4 Powder Prepared by Precipitation-Evaporation Method

Guk Tae Kim and Young Jae Shim

Division of Materials Science Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

Abstract

Spinel structured lithium manganese oxide (LiMn_2O_4) powder with well defined faceted morphology was prepared by precipitation-evaporation method. {111}, {110}, and {100} planes are mainly observed in the LiMn_2O_4 powder. And powder shape of tetradecahedron and octahedron was observed depending on the calcinations temperature. The observed powder morphology seemed to be related to the nonstoichiometry of the oxygen in the LiMn_2O_4 spinel structure. Oxygen nonstoichiometry might be responsible for the Jahn-teller effect and structure transition which in turn affects the surface energy of the {111}, {110}, and {100} planes. Powder shape transition from tetradecahedron to octahedron seemed to be related to the surface energy of the {111}, {110}, and {100} planes with oxygen nonstoichiometry.

1. 서 론

리튬이온 2차전지 구성요소 중 상용화된 양극 재료는 전지제조 비용의 많은 부분을 차지하고 있어 낮은 가격의 우수한 양극재료의 개발이 필요하게 되었다. LiMn_2O_4 는 리튬이온 2차전지의 양극재료로 최근에 개발되어 상용화 된 물질로 LiCoO_2 와 비교하여 장점과 단점을 가지고 있다. LiMn_2O_4 의 단점으로는 LiCoO_2 보다 전지용량이 10% 정도 작으며, 높은 온도에서 재 충전시 전지 용량이 급격히 감소하는 문제점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해서는 LiMn_2O_4 분말은 마이크로 이하 크기의 단결정, 균질한 입자 분포, 그리고 결정성이 잘 발달 되어야 한다.^{1,2)} 본 연구에서는 침전-증발법에 의해 LiMn_2O_4 분말의 특성이 향상된 양극재료를 합성을³⁾ 하여 LiMn_2O_4 의 단점을 보완할 수 있는 가능성을 제시하였다. 본 연구에서는 침전-증발법에 의해 제조된 LiMn_2O_4 분말

의 열처리 과정 중에 분말의 형상 변화를 관찰 함으로서 리튬이온 2차전지 양극재료에 필요한 분말의 최적 조건을 얻고자 하였다.

일반적으로 산화물 분말들은 열처리과정에서 결정의 각면 (faceted surface)들이 나타나게 되는데, 이러한 현상은 각 면들의 표면에너지가 다르기 때문에 발생한다. 만약 고체에서 표면에너지가 방향에 관계없이 일정한 경우에는 액체와 같은 구형의 결정형태가 얻어지게 된다. 그러나 특정한 온도 및 압력하에서 결정은 표면에너지의 이방성 때문에 특정한 형태 (morphology)를 갖는 결정을 이루게 된다. 산화물 분말들은 일정한 형태의 결정상태로 존재하며, 열처리 과정에서 일정한 온도에 이르면 열에너지에 의하여 면의 표면에너지 값에 따라 보다 더 발달한 결정성장이 일어나게 된다.^{4,5)}

침전-증발법에 의해 제조된 LiMn_2O_4 분말은 {111}, {110}, 그리고 {100} 면이 잘 발달되었으

며, ³⁾ 열처리 과정에서 특정한 면들의 발달과 소멸에 의한 형상변화가 일어나는 것을 관찰하였다. 열처리 과정중에 LiMn_2O_4 분말의 형상변화는 비화학양론적 산소량의 변화에 따른 {111}, {110}, 그리고 {100} 면의 표면에너지 변화와 관련이 있는 것으로 것으로 나타났다.

2. 실험방법

침전-증발법에 의한 LiMn_2O_4 의 합성방법은³⁾ K_2CO_3 침전제를 사용하여 MnCO_3 를 먼저 침전시킨 후 LiCl 수용액을 첨가한 다음 증발시켜 MnCO_3 침전물과 LiCl 의 분말들의 혼합물로 이루어진 LiMn_2O_4 전구체를 제조하였다. 그리고 350°C에서 24시간 예비열처리한 분말을 승온 속도를 1°C로 하고, 600°C, 700°, 800°C, 850°C에서 24시간 동안 하소하여 LiMn_2O_4 분말을 합성하였다.

합성 분말의 열분해 과정은 SETARAM사의 G-DTA16모델 TG-DTA를 이용하여, 대기 중에서 승온 속도는 5°C로 분석하였다. 하소 분말에 존재하는 상을 확인하기 위하여 X-선 회절 장치(Siemens사의 D5005)를 사용하였다. 합성된 분말의 입자 형상은 주사전자현미경 (Philips사의 XL30SLF)과 투과전자현미경 (Jeol 2010)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 침전-증발법으로 제조된 LiMn_2O_4 전구체의 TG-DTA 분석 결과이며, Fig. 2는 LiMn_2O_4 전구체를 250°C에서 850°C까지 하소한 분말의 X-선 회절 분석결과이다.

침전-증발법으로 제조된 LiMn_2O_4 전구체는 MnCO_3 결정과 LiCl 의 혼합물로 구성되어 있으며, 상온에서 약 300°C 온도 구간까지 온도가 증가함에 따라 MnCO_3 는 MnO_2 상으로, 그리고 LiCl 은 Li_2O 로 변환 후, MnO_2 와 Li_2O 가 스피넬 LiMn_2O_4 로 합성이 되는 것으로 생각된다. 상온에서부터 300°C 범위의 TG-DTA의 분석에서 100°C~160°C 그리고 210°C~300°C 사이의 질량 감소가 일어나

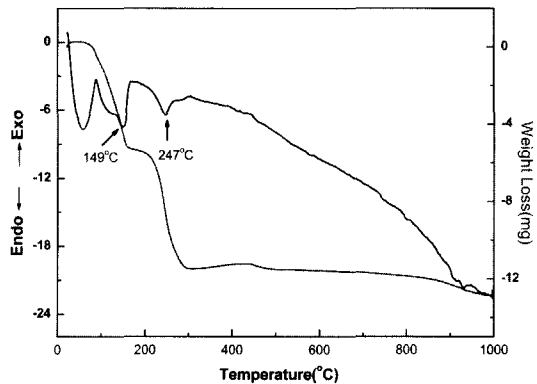


Fig. 1. TG-DTA curves of LiMn_2O_4 precursor prepared by precipitation-evaporation method.

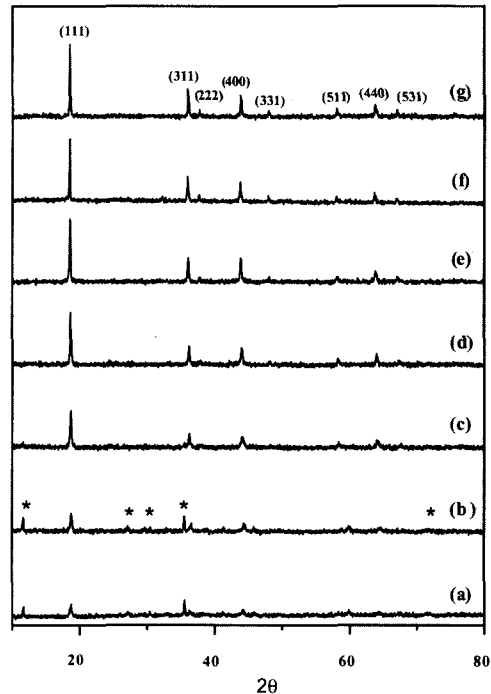
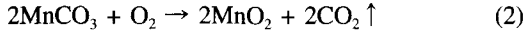
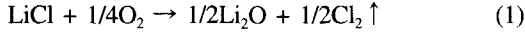


Fig. 2. XRD patterns of LiMn_2O_4 powders calcined at various temperatures (*; MnO_2): a) 250°C, b) 350°C, c) 400°C, d) 600°C, e) 700°C, f) 800°C and g) 850°C.

는 것과 250°C에서 열처리한 분말의 X-선 회절 분석결과로부터 스피넬 LiMn_2O_4 와 MnO_2 상이 같이 존재하고 있는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과로 식 (1), (2), (3)과 같이 MnCO_3 는 MnO_2 상으로, 그리고 LiCl 은 Li_2O 로 상이 변화하는 것과

MnO₂와 Li₂O가 스피넬 LiMn₂O₄로 합성되는 것이 동시에 일어나는 것으로 판단된다.⁶⁾



400°C~850°C 구간에서 X-선 회절분석 결과, 스피넬 LiMn₂O₄의 회절강도가 발달하는 것으로부터 LiMn₂O₄ 분말의 결정도가 증가하는 것으로 판단할 수 있다. 그리고 400°C~850°C 구간의 TG-DTA 분석에서 아주 미세한 질량 변화가 일어나는 것을 확인하였다. 이러한 미세한 질량 감소는 스피넬 LiMn₂O₄의 산소의 비화학양론적 변화에 의한 것으로 추정되며, 산소의 빈자리는 분말 결정의 표면에너지와 스피넬 LiMn₂O₄의 Mn 이온의 가전자 변화와 관련이 있을 것으로 생각된다. Mn 이온의 가전자 변화는 Jahn-Teller 효과와 관련이 있을 것으로 보고 되었으며, 이는 850°C 이상의 온도에서 스피넬 LiMn₂O₄의 상전이와 관련이 있을 것으로 생각된다.^{1,7)}

800°C에서 하소한 분말을 상온으로부터 1200°C 범위까지 TG-DTA 분석(Fig. 3)을 행하여, LiMn₂O₄ 분말내의 산소양 변화와 구조의 변화 가능성에 대하여 관찰 하였다. 15°C~400°C 사이에서 질량이 조금씩 증가하는 것을 보이고 있으며, 400°C~800°C까지는 질량변화 없이 일정하게 유지 되었다. 그러나, 800°C 이상에서 질량의 감소가 급격하게 일어나는 것을 관찰하였다. 150°C~400°C 사

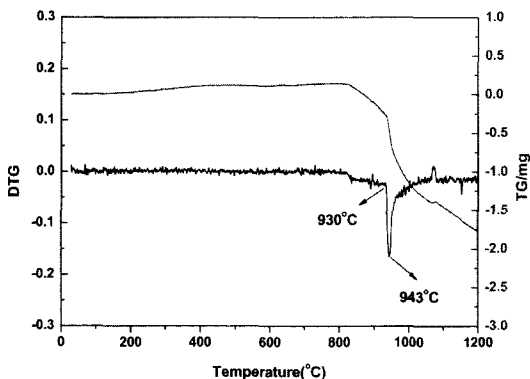


Fig. 3. TG-DTG curve of LiMn₂O₄ powders calcined at 800°C.

이의 질량 증가는 800°C에서 하소한 LiMn₂O₄ 분말의 손실된 산소가 다시 LiMn₂O₄ 분말에 재결합 되는 것으로 판단된다. 이와 같이 스피넬 LiMn₂O₄ 분말의 산소빈자리 농도는 열처리 온도와 밀접한 관계를 갖는 것을 보여 주고 있다. 즉 800°C 이하에서 산소빈자리의 농도는 작을 것으로 예측되며, 스피넬 LiMn₂O₄ 분말은 화학양론적인 상태를 유지할 것으로 예측된다. 그러나 800°C 이상의 온도에서 LiMn₂O₄ 분말은 Mn 이온의 가전자가 3가인 비율이 4가보다 많을 것으로 예측되어 Jahn-Teller 효과에 의하여 스피넬 구조에서 tetragonal 구조로 상전이 할 가능성을 보여 주고 있다.⁷⁾ 따라서 안정된 리튬이온 2차전지용 양극재료로 사용하기 위해서는 800°C 이하에서 열처리된 LiMn₂O₄ 분말의 사용이 요구된다. 그러나 850°C에서 하소한 분말의 X선 회절 분석결과에서 LiMn₂O₄ 외의 다른 이차상은 나타 내지 않는 것으로 나타났다. 850°C에서 산소의 빈자리의 농도가 상전이를 일으킬 수 있는 농도에 도달하지 않은 것으로 예측되며, 산소 빈자리의 농도에 따른 표면 에너지의 감소로 인한 분말형상의 변화만 예측되고 있다.

본 연구에서는 800°C 전후에서 하소된 스피넬 LiMn₂O₄ 분말을 TEM 분석을 이용하여 산소빈자리의 변화에 따른 표면 에너지의 변화가 스피넬 LiMn₂O₄ 분말의 결정 성장에 영향을 주어 형상 변화가 일어나는 현상에 대하여 고찰 하고자 한다. 서브마이크론 이하의 산화물 분말은 하나의 결정으로 구성되어 있으며, 열처리 과정 중 분말의 성장은 고체 결정의 성장 이론으로 설명될 수 있다. 800°C 전후에서 하소된 스피넬 LiMn₂O₄ 분말의 결정성장과정을 Hartman-Perdok 이론,^{8,9)} Wulff 가설을^{10,11)} 사용하여 예측하고자 하였다.

Hartman-Perdok 이론에⁸⁾ 의하면, 결정의 면들은 주기적인 결합체인들(periodic bond chains(PBC))의 존재에 의해 나타나는 것으로 설명하고 있다. 스피넬 구조를 갖는 산화물에 존재하는 결정면으로는 (100), (110), (111)면들이 대부분을 차지하며, 각면에 나타나는 원자 층들은 미끄럼면(glide plane)이 반복되는 d_{400} , d_{111} , d_{220} 면으로 이루어져 있다. 이들 면에는 주기적인 강한결합체인들이 존재하고 있는데, d_{400} 면에 Li(5)-O(30)-Mn(13)-O(2)-

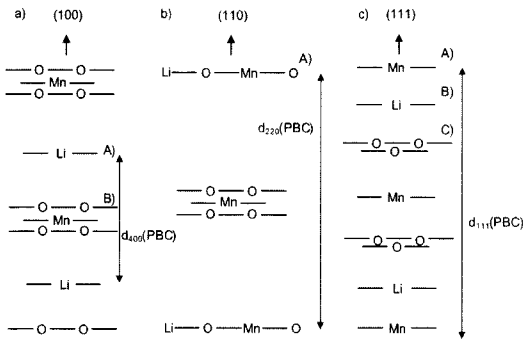


Fig. 4. Stacking sequence for the low index orientation of spinel LiMn_2O_4 . Schematic diagram of a) (100) plane, b) (110) plane, and c) (111) plane.

$\text{Li}(6)\text{-O}(3)\text{-Mn}(1)\text{-O}(7)\text{-Li}(5)$, d_{220} 면에 $\text{Mn}(30)\text{-O}(23)\text{-Li}(1)\text{-O}(32)\text{-Mn}(15)\text{-O}(12)\text{-Li}(16)\text{-O}(12)\text{-Li}(6)\text{-O}(3)\text{-Mn}(6)$ 순으로 배열되어 있다. 그리고, d_{111} 면에는 $\text{Mn}(9)\text{-O}(18)\text{-Mn}(3)\text{-O}(6)\text{-Mn}(1)$ 순으로 배열 되어 있다. Fig. 4는 (100), (110), (111) 면들에 존재하는 스피넬 구조의 LiMn_2O_4 결정면의 원자 층들과 반복되는 원자층을 보여 주고 있다. 각

면의 방향에서 표면에 나타 날수 있는 원자들은 (100)면에서는 A), B), (110)면에서는 A), 그리고 (111)면에서는 A), B), C)의 원자들로 구성된다.

스피넬 구조에서 산소원자가 최밀 충전되어 있는 면은 {111}면이므로, 산소 빈자리 농도 변화에 따른 표면에너지의 변화가 {100}, {110}면에 비하여 많을 것으로 예상된다. 즉 산소 빈자리의 농도가 증가하면 {111}면의 표면에너지가 {100}, {110}면의 표면에너지에 비해 감소폭이 증가하여 Wulff 가설에^{10,11)} 따르면 {100}, {110}면이 감소하고 {111}면이 발달될 것으로 예측된다.

Fig. 5는 침전 증발법으로 제조된 LiMn_2O_4 전구체를 250°C에서 48시간 열처리한 것과 그리고 700, 800, 850°C에서 각각 24시간 열처리한 분말의 입자 형상이다. 그리고 Fig. 6는 250°C에서 48시간 열처리한 분말에서 결정성이 발달한 tetragonal 형태인 결정의 EDS 분석 결과이다. Tetragonal 형태의 결정은 Fig. 2의 XRD 분석결과와 EDS 분석 결과로부터 Mn과 O로 구성되어 있는 MnO_2 결정으로 판단되며, 고온에서 tetragonal 형태의 결정이

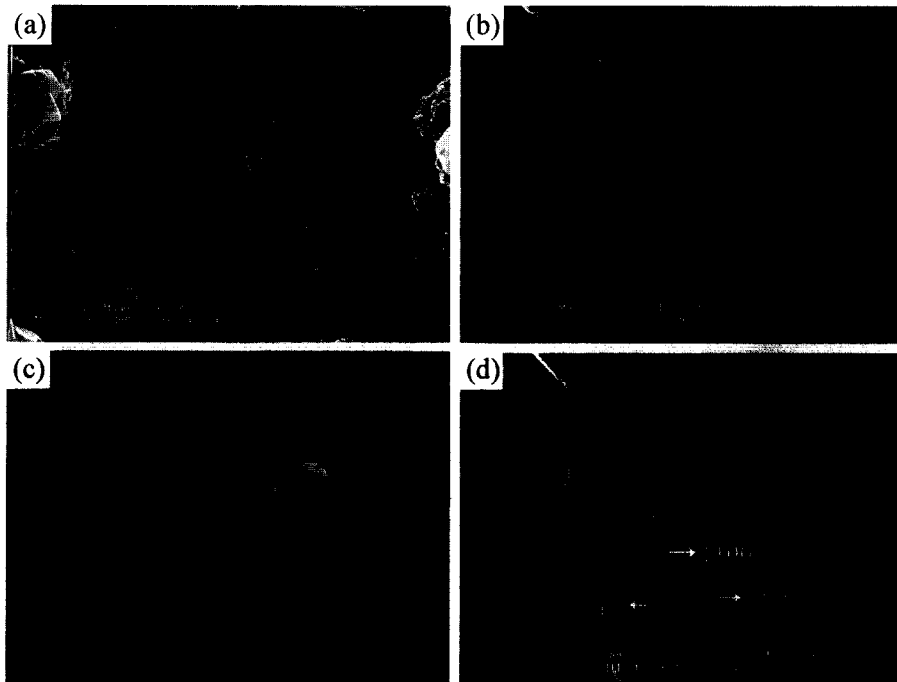


Fig. 5. Scanning Electron Micrographs of the LiMn_2O_4 powders calcined at a) 250°C, b) 700°C, c) 800°C and d) 850°C.

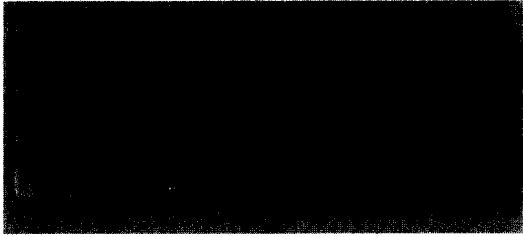


Fig. 6. EDS analysis of powders obtained at 250°C.

없는 것으로 판단 할 때, 스피넬의 생성 과정에서 결정의 형태가 다른 형상으로 변하는 것으로 판단된다. EDS 분석결과에서 LiMn_2O_4 를 합성하기 위해 출발물질로 첨가된 Li 원소가 나타나지 않은 원인은 Li 원자의 내각 전자의 방출로 인해 발생하는 X-ray의 에너지가 적기때문에 검출 되지 않은 것으로 판단된다.

700°C 이상의 하소 온도에서 하소 온도가 증가함에 따라 마이크론 이하의 범위에서 입자의 크기가 증가하며, 결정성이 점점 발달됨을 보여주고 있고, 결정의 형태도 변화가 있음을 알 수 있다. 하소 온도가 증가 함에 따라 결정의 형상이 tetradecahedron에서 octahedron으로 점차 변화 되어 가고 있음을 보여 주고 있다. 일반적으로 tetradecahedron

에서는 (111)면과 (100)면이 나타나며 octahedron에서는 (111)면이 주 면으로 나타나게 된다. 특히, 850°C 온도에서 하소한 입자의 형상에서 {100}, {110} 그리고 {111}면이 모두 나타나고 있으며, 특히 (111)면이 잘 발달된 octahedron이 많이 나타나고 있다.¹²⁾ 이는 스피넬 LiMn_2O_4 분말의 결정 성장과정에서 (100)면과 (110)면이 소멸되고 (111)면이 발달되어 가고 있다는 것을 보여 주고 있다. 이는 Harthma-Perdok 이론에⁸⁾ 의한 스피넬 구조의 결정에서 {100}, {110}, {111}면들의 존재를 보여 주고 있으며, Wulff 가설에¹⁰⁾ 의해 {100}, {110}면이 감소하고 {111}면이 발달하는 것을 확인하여 주고 있다.

스피넬 LiMn_2O_4 분말의 결정에서 {100}, {110} 그리고 {111}면들의 존재와 {100}, {110}면이 감소하고 {111}면이 발달되는 성장과정을 자세히 관찰하기 위하여 700°C와 850°C에서 하소한 스피넬 LiMn_2O_4 분말을 TEM 을 이용하여 분석하였다 (Fig. 7). Fig. 7a)에서 볼 수 있듯이 입자의 형상은 tetradecahedron 형태를 보이고 있다. 그리고, Fig. 7b)의 850°C의 온도에서는 {111}면에 의해 {100}면이 거의 사라진 octahedron 형태의 결정을 보이고 있다.

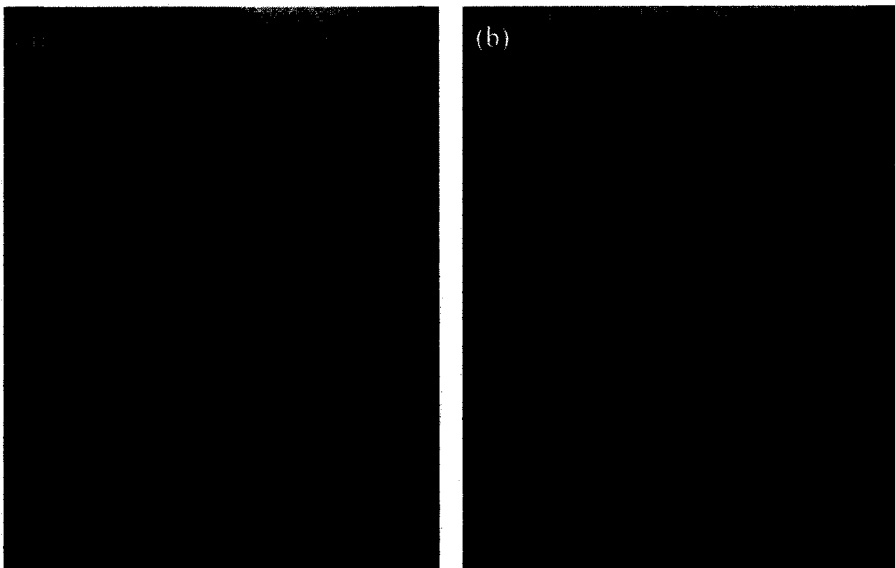


Fig. 7. TEM photograph of the LiMn_2O_4 powders calcined at a) 700°C at the magnification of $\times 300$ K and b) 850°C at the magnification of $\times 60$ K.

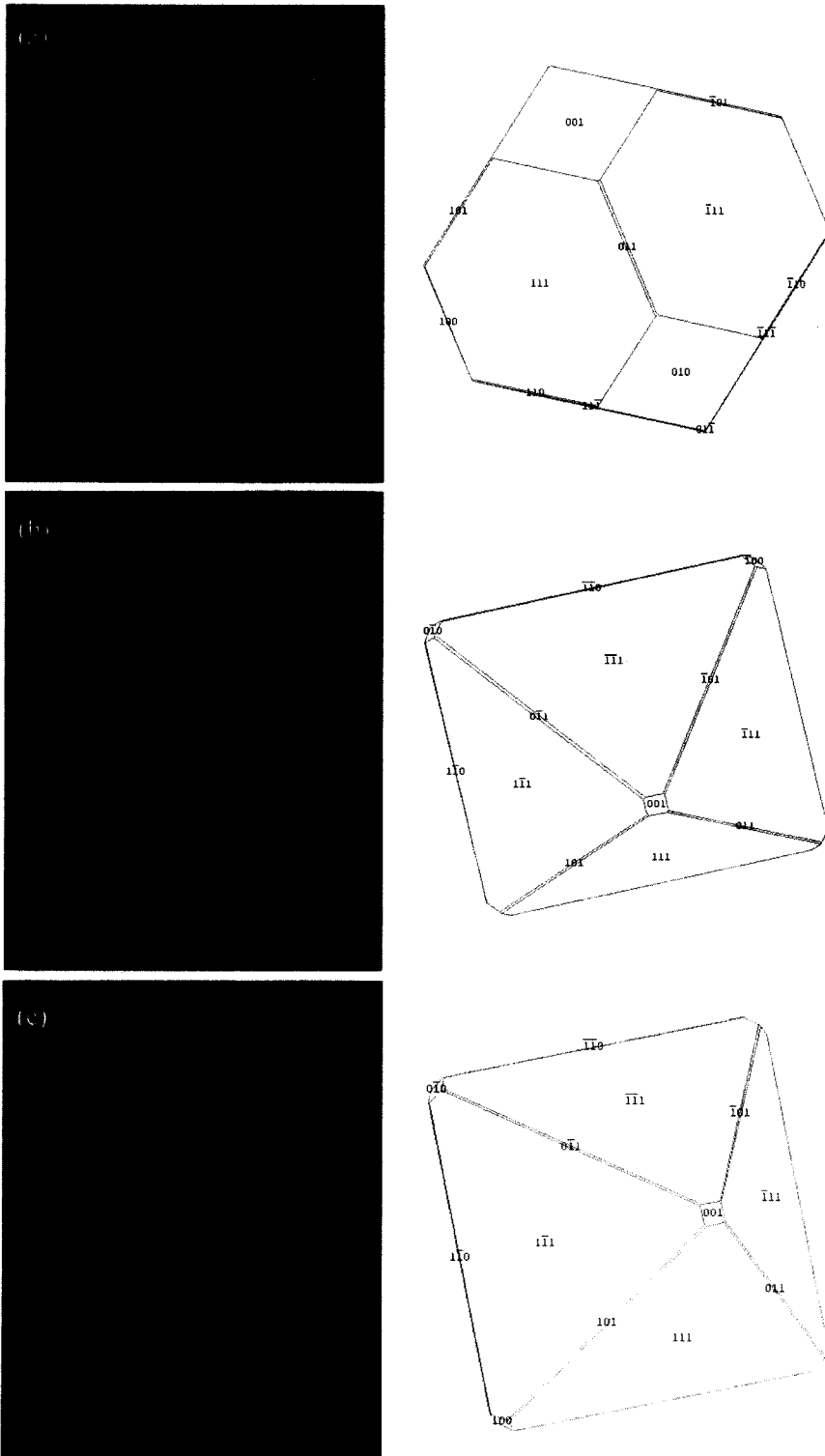


Fig. 8. TEM photograph and SADP of the LiMn_2O_4 powders calcined at 850°C : a) $Z = [001]$, b) $Z = [114]$ and c) $Z = [114]$.

850°C에서 하소한 분말들의 결정 모양을 자세히 살펴보기 위해 TEM을 이용하여 LiMn_2O_4 분말들 형상과 SADP(selected area diffraction pattern)를 관찰하였다. Fig. 8a)는 850°C에서 하소한 LiMn_2O_4 결정에 대한 $Z = [011]$ 에서의 결정형태와 SADP를 나타낸 그림이다. 양쪽 변에 (100)면이 존재하고 있다는 것을 보이고 있다. 결정의 모양을 분석하면 (111)면이 (100)면보다 결정의 중심에서 가까운 거리에 있다는 것을 알 수 있다. Wulff 가설¹¹⁾ 의하면 여러면들 중에서 표면에너지가 낮은 면이 존재하게 되면, 그 면은 다른 면보다 결정의 중심에서 가까운 거리에 위치하게 된다. 그러므로 (111)면의 표면에너지가 더 낮다는 것을 보여주고 있다. (110)면은 (100)면보다 표면에너지가 더 높기 때문에 면이 나타나지 않는 것으로 판단 할 수 있다. Fig. 8b)는 zone axis $Z = [114]$ 에서의 회절점들과 결정형태를 나타낸 그림이다. 대부분 {111}면들로 이루어진 octahedron의 결정형태를 보이고 있다. Fig. 8c)의 그림은 Fig. 8b)의 결정을 tilting 시켜 zone axis $[\bar{1}14]$ 방향에서 본 그림이다. Fig. 8의 오른쪽에 있는 그림들은 TEM 사진과 SADP의 결과를 분석하여 결정의 방향과 모양을 나타 내었다. Fig. 8b)와 c)에서 볼수 있듯이 850°C에서의 결정은 octahedron의 결정형태를 가지고 있는 것을 확인 할 수 있다. 이와 같이 850°C에서 octahedron 형태의 LiMn_2O_4 결정이 증가하는 것은 하소 온도가 증가 함에 따라 800°C 부근에서 산소의 손실로 인해 {100}, {110}면 보다는 {111}면의 표면에너지의 감소가 더 크기 때문인 것으로 판단된다. 결과적으로 {111}면의 표면에너지가 보다 더 감소함으로써 결정의 형태가 octahedron 형태로 변화였다. 이상과 같은 결과에서 LiMn_2O_4 에 존재하는 세 면은 (110), (100) 그리고 (111) 순으로 에너지가 낮은 것으로 판단 된다.

4. 결 론

{111}, {110}, {100}면이 잘 발달된 각면을 갖는 마이크론 크기 이하의 균질한 리튬이온 2 차전지용 LiMn_2O_4 양극재료 분말을 침전-증발법에 의해 제조하였다. LiMn_2O_4 양극재료 분말의 형상은

하소온도가 증가함에 따라 tetradecahedron에서 octahedron의 형태로 변화였다. 일반적으로 스피넬 구조에서 {110}, {100} 그리고 {111}면 순으로 표면에너지가 낮은 것으로 알려져 있으며, 본 연구에서 제조된 LiMn_2O_4 분말의 경우 800°C 이상의 하소 온도에서 열처리할 경우, 산소 빈자리 농도의 증가에 따른 {111}면의 표면에너지 감소가 {110}, {100}면의 표면에너지 감소 보다 많기 때문에 tetradecahedron 형상에서 octahedron의 형태로 변화가 가속화 된 것으로 판단된다.

참고문헌

- 1) Tarascon, J. M., Mckinnon, W. R., Coowar, F., Bowmer, T. N., Amatucci, G. and Guyomard, D., *J. Electrochem.*, **141**, 1421-1431 (1994).
- 2) Yang, Wensheng, Zhang, Gang, Xie, Jingying, Yang, Leiling and Liu, Qingguo, *J. Power Sources*, **81-82**, 412-415 (1999).
- 3) 김국태, 윤덕기, 심영재, 한국재료학회지, **12**, 712-717 (2002).
- 4) Kooi, B. J. and Th. M De Hosson, J., *Acta Mater.*, **48**, 3687-3699 (2000).
- 5) Chiang, Yet-Ming, Dunbar P. Birnie III and Kingery, W. David, pp. 351-354 in physical ceramics, John Wiley and Sons, Inc., (1997).
- 6) Manev, V., Banov, B., Momchilov, A. and Nassalevska, A., *J. Power Sources*, **57**, 99-103 (1995).
- 7) Palacin, M. R., Chabre, Y., Dupont, L., Hervieu, M., Strobel, P., Rousse, G., Masquelier, C., Anne, M., Amatucci, G. G. and Tarascon, J. M., *J. Electrochem.*, **147**, 845-853 (2000).
- 8) Rob Dekkers, "Non-Metallic Inclusions In Liquid Steel", Katholieke Universiteit Leuven, Leuven, Belgium, 73-106 (2002).
- 9) Hartman, P. and Bennema, P., *J. Cryat. Growth*, **49**, 145-156 (1980).
- 10) Ziolkowski, Jacek, *J. Solid State Chemistry*, **121**, 388-393 (1996).
- 11) Nelson, R. S., Mazey, D. J. and Barnes, R. S., *Philosophical Magazine*, 91-111 (1965).
- 12) Huang, Ming-Ren, Lin, Chi-Wen and Lu, Hong-Yang, *Appl. Surf. Sci.*, **177**, 103-113 (2001).