Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 19, No. 8, p. 737, August 2006.

논 문 19-8-7

$Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ 양극물질의 고율 충방전 특성

High Rate Performance of $Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ Cathode

박용준[1,a]
(Yong Joon Park[1,a])

Abstract

$Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ powder was prepared using a simple combustion method. specially, ratio of 2:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:2 was adopted as acetate source/nitrate source. The diffraction pattern of $Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ powder showed that this compound could be classified as hexagonal α-$NaFeO_2$ structure (space group : $R\bar{3}m$). The size of powder was less than 1 μm. Small particle size of cathode powder would give a good ionic and electronic conductivity to cathode electrode, which made of cathode powder. As the increase of nitrate source-ratio, discharge capacity of $Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ at high charge-discharge rate was increased. When the ratio of acetate source/nitrate source was 1:2, discharge capacity at 10 C rate (2000 mA/g) was 180 mAh/g. It was 10 ~ 15 % larger than that of powder, which have 2:1 as acetate source/nitrate ratio.

Key Words : Cathode, Lithium battery, Powder

1. 서 론

리튬 2차 전지는 1990년대 초반 일본의 Sony 사가 개발을 완료하여 시장에 출시한 이후 휴대폰, 노트북컴퓨터, 각종 휴대용단말기로부터 최근 연구가 활발히 진행되고 있는 HEV(hybrid electric vehicle)에 까지 다양한 용도로 사용되며 현대인의 필수품으로 자리 잡고 있다. 리튬 2차전지를 제조하기 위해 필요한 여러 구성 물질 중 특히 양극물질은 리튬 2차전지의 용량(capacity)과 특성을 가장 많이 좌우하는 중요한 요소로서 많은 연구 개발자들이 양극물질의 특성을 개선하고 더 우수한 양극물질을 개발하기 위해 노력해 오고 있다. 최근 각광을 받고 있는 양극물질로는 층상 구조(layered structure)의 망간계 산화물로서 코발트(Co), 니켈(Ni), 크롬(Cr) 등과 혼합되어 기존의 상용화된 양극물질인 $LiCoO_2$ 보다 우수한 방전용량(discharge capacity)을 나타내고 있어 많은 관심을 끌고 있다[1-14].

본 연구에서는 망간계 산화물중 $Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ 조성을 합성하여 그 전기화학적 특성을 관찰하였다. 합성 방법으로는 졸-겔(sol-gel)법을 응용한 단순연소법(simple combustion method)을 사용하였는데 이와 같은 방법은 기존의 망간계 산화물 합성에 많이 사용되던 하이드록사이드법(hydroxide method)[1-4] 보다 그 공정이 간단하여 합성에 필요한 공정비용을 줄일 수 있을 것으로 생각된다. 특히 본 연구에서는 $Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ 조성의 합성과정에서 사용되는 source 의 종류와 비율에 따른 고율 충방전 특성에 초점을 맞추어 연구하였다. 단순연소법(simple combustion method)은 기본적으로 나이트레이트 소스(nitrate source)와 아세테이트 소스(acetate source) 를 혼합하여 사용하는데 이때 나이트레이트 소스(nitrate source)와 아세테이트 소스(acetate source)의 비에 따라 분말의 특성이 달라질 수 있다. 나이트레이트 소스(nitrate source) 의 경우 강력한 산화제로서 연소반응을 촉진시키는 역할을 하여 매우 급격한 반응

1. 경기대학교 첨단산업공학부 신소재공학전공
(경기도 수원시 영통구 이의동 산94-6)
a. Corresponding Author : yjpark2006@kyonggi.ac.kr
접수일자 : 2006. 6. 15
1차 심사 : 2006. 7. 14
심사완료 : 2006. 7. 18

을 일으킨다. 반면 아세테이트 소스(acetate source) 의 경우는 아세테이트(acetate)기가 연소과정에서 연료 역할을 할 수 있으며 상대적으로 느린 연소반응을 이끄는 특징이 있다. 따라서 나이트레이트 소스(nitrate source)의 비율이 높을 경우는 격렬하고 급격한 반응을 일으킬 것으로 생각되며 아세테이트 소스(acetate source)의 비율이 높을 경우에는 상대적으로 느린 연소반응을 거칠 것으로 판단된다. 이와 같은 반응의 차이는 추가 열처리 과정을 거친 분말의 특성에도 영향을 미칠 수 있을 것이다. 고율 충방전 특성은 리튬 2차 전지를 단시간내에 충전과 방전 시킬 수 있는 능력을 말하며 주로 양극재료의 특성에 의해 좌우된다. 고율 충방전 특성을 향상시키기 위해서는 물질 자체의 물성 향상과 동시에 분말의 크기를 미세하게 하고 극판을 안정적이게 제작하는 공정이 필요하다. 본 실험에서 사용된 단순연소법(simple combustion method)은 분말을 미세하게 제조하는데 매우 유리한 공정으로 분말의 고율 충방전 특성 향상에 많은 기여을 할 수 있을 것으로 사료된다.

2. 실 험

본 실험에서는 졸-겔법을 응용한 단순연소법(simple combustion method)을 통해 $Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ 분말을 제조하였다. 소스(source) 물질로는 manganese(II) acetate tetrahydrate $[Mn(CH_3CO_2)_2{\cdot}4H_2O]$, lithium acetate dihydrate $[CH_3CO_2Li\cdot 2H_2O]$ 와 같은 acetate source 물질들과 cobalt(III) nitrate hexahydrate $[Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O]$, lithium nitrate $[LiNO_3]$ 와 같은 나이트레이트 소스(nitrate source) 물질을 사용하였다. 먼저 $Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ 의 조성비에 맞추어 각각의 소스(source) 물질들을 증류수에 용해시켜 수용액을 제조한다. 이때 아세테이트 소스(acetate source)와 나이트레이트 소스(nitrate source) 물질로 모두 존재하는 리튬 소스(lithium source) 물질을 이용하여 전체 아세테이트 소스(acetate source) : 나이트레이트 소스(nitrate source) 의 비율이 2 : 1, 3 : 2, 1 : 1, 2 : 3, 1 : 2 이 되도록 조절하여 5 종류의 수용액을 만들었다. 수용액을 100 °C 부근의 온도로 가열하면 끈적끈적한 젤(gel)로 변하고 젤(gel)을 400 °C 온도로 다시 열처리하게 되면 격렬한 연소 반응을 일으키면서 재와 같은 형태의 분말을 형성한다. 연소과정에서 분말들은 가스(gas) 발생으로 인해 크게 부풀어 오르게 되는데 이 과정에서 미세한 분말을 형성하게 된다. 형성된 재 형태의 분말을 잘 분쇄(grinding) 시킨 후 500 °C 에서 5 시간 1차 열처리 후 다시 1000 °C 에서 6 시간 열처리 시키고 꺼내어 스테인레스로 제작된 판 위에서 급격히 냉각시켰다. 제조된 분말의 상분석을 위해 Philips 사의 X-ray diffractometer 를 이용하여 15° 에서 70° 범위에서 Cu-K radiation (= 1.5406 Å)을 사용하여 diffraction pattern 을 측정하였으며 분말의 형상 및 크기를 관찰하기 위해 주사전자현미경(Scanning electron microscope)을 이용하였다.

전기화학적 특성 측정을 위한 셀은 드라이 룸(dry room) 안에서 양전극, 음전극, 분리막, 전해액을 사용하여 제조하였다. 양전극 제작을 위해 4 g 의 시료와 도전재 역할을 하는 0.6 g 의 Super P black(MMM Carbon Co.)를 결착재 역할을 하는 0.4 g 의 polyvinyl difluoride (Aldrich) 이 혼합되어 있는 25 g 의 N-methyl-2-pyrrolidone 용매에 섞어 슬러리(slurry)를 제작하였다. 균일한 슬러리(slurry) 제작을 위해 24시간 동안 볼밀(ball mill)을 통해 혼합하였다. 슬러리(slurry)는 알루미늄 호일위에 닥터블레이드(Dr. blade) 를 이용하여 코팅(coating)되었고 90 °C 온도에서 2시간 동안 건조시켜 N-methyl-2-pyrrolidone 용매를 증발시켰다. 제작된 극판은 다시 130 °C 온도의 진공오븐 속에서 24시간 건조시켜 잔류되어 있는 용매와 수분을 완전히 제거하였다. 이후 100 °C 의 온도로 고온 프레싱(pressing) 과정을 거쳐 약 30 μm 의 두께를 가진 극판을 제작하였다. 음전극으로는 리튬 호

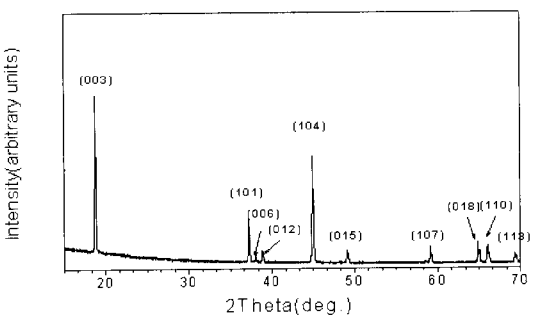

그림 1. $Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ 시료의 XRD pattern (아세테이트 소스(acetate source)/나이트레이트 소스(nitrate source) = 2:1).

Fig. 1. XRD pattern of $Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ compound(Acetate source/nitrate source = 2:1).

일을 사용하였으며 ethylene carbonate/dimethyl carbonate (부피비 1: 1) 용매에 1M의 $LiPF_6$ 이 용해되어 있는 전해액을 사용하였다. 제작된 전기화학 셀은 Toyo사의 galvanostatic charge-discharge test system 을 이용하여 측정되었으며 이때 전압범위(voltage range) 는 4.8 ~ 2.0 V 이고 전류밀도(specific current density) 는 20 mA/g 부터 시작하여 고율 충방전 특성 관찰 시에는 2000 mA/g 까지 높여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서 사용한 분말의 조성은 $Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ 으로 고정시켜 사용하였다. 그림 1은 $Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ 산화물의 XRD pattern을 나타낸 것이다. 모든 피크(peak)들은 전형적인 층상구조(layered structure) 망간계 산화물이 가지고 있는 hexagonal α-$NaFeO_2$ structure (space group : $R\bar{3}m$) 구조로 분석될 수 있으며 다른 피크(peak)들은 거의 관찰할 수 없다. 이같은 구조는 상용화 된 리튬 2차 전지에 사용되고 있는 $LiCoO_2$ 분말과 동일한 구조이며 본 실험에서 사용된 단순연소법(simple combustion method)과 이후 열처리 조건에서 $Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ 단일상의 산화물이 충분히 형성되었음을 보여주고 있다. 그림 1에 측정된 시료는 아세테이트 소스(acetate source) : 나이트레이트 소스(nitrate source) 의 비율을 2 : 1 로 한 경우이나 비율을 다르게 한 경우에도 XRD pattern 상의 변화는 거의 관찰되지 않았다.

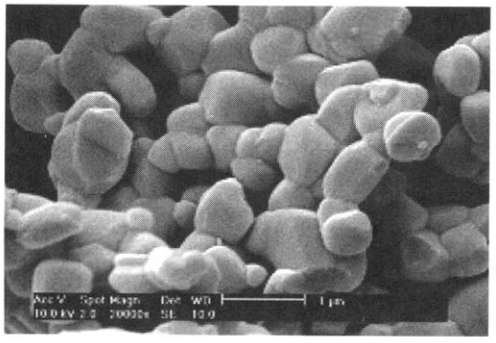

그림 2. $Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ 시료의 주사전자현미경 사진(아세테이트 소스(acetate source)/나이트레이트 소스(nitrate source) = 2:1).

Fig. 2. SEM image of $Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ compound(Acetate source/nitrate source = 2:1).

그림 2 는 $Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ 산화물의 주사전자현미경(scanning electron microscope) 사진을 보여주고 있다. 본 실험에서 분말의 제조에 사용된 단순연소법(simple combustion method)은 유기물을 연소시키는 과정에서 다량의 가스(gas)를 분출시키면서 분말을 미세하게 만드는 장점이 있다. 그림 2에서 관찰되는 바와 같이 본 실험에서 제조된 $Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ 산화물은 1 μm 이하의 미세한 크기를 가지고 있었으며 입자들의 크기 분포도 비교적 균일한 모습을 보여주고 있었다. 미세한 입자의 크기는 전기화학적 반응 시 리튬 이온이 확산(diffusion) 해갈 거리를 짧게 해주어서 반응을 원활하게 하고 특히 고율로 충전과 방전시에 확산(diffusion) 속도를 빠르게 하여 내부 저항을 감소시키는 역할을 할 것으로 기대된다.

아세테이트 소스(acetate source) : 나이트레이트 소스(nitrate source) 의 비율을 2:1 로 하여 제조한 $Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ 산화물을 양극판으로 하여 제조한 셀의 초기 충방전 특성과 싸이클 라이프(cycle life)를 그림 3에서 나타내었다. 충전과 방전에 사용된 전류의 양은 20 mA/g 이었으며 4.8 V 까지 충전 후 2.0 V 까지 방전하는 방식으로 측정

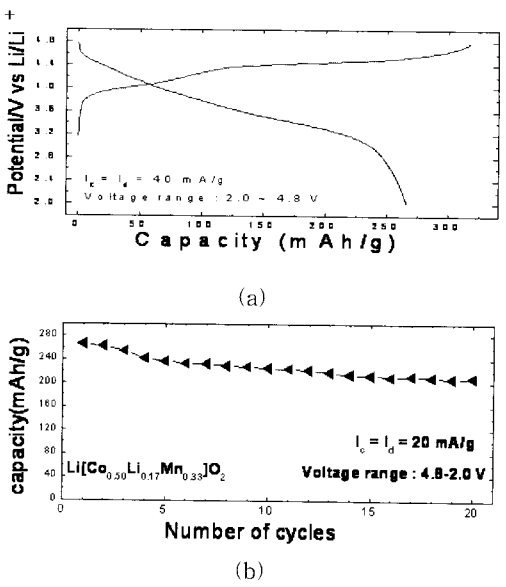

그림 3. $Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ 시료 (a) 초기 충전 및 방전 곡선과 (b) 싸이클(cycle) 특성.

Fig. 3. (a) Initial charge discharge profile and (b)cyclic property for $Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ compound.

하였다. 그림 3a 의 초기 충전곡선에서 3.9 ~ 4.1 V 영역의 짧은 평탄영역과 4.4 ~ 4.6 V 영역에서 관찰되는 긴 평탄영역 2개를 관찰할 수 있다. 3.9 ~ 4.1 V 영역에서의 짧은 평탄영역은 $Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ 구조 내에 존재하는 Co^{3+} 이온이 Co^{4+}으로 산화되는 과정으로 생각할 수 있다. 충전과정에서 리튬이 $Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ 산화물에서 디인터켈레이션(deintercalation) 됨과 동시에 Co 이온의 산화수를 증가시켜 산소 이온과의 전기적 중성을 유지하고 있는 것으로 판단된다. 4.4 ~ 4.6 V 영역에서의 긴 평탄영역은 동일한 구조의 망간계 산화물에서 발견되는 현상과 매우 유사하다 [1-14]. Lu 등의 연구에 따르면 이와 같은 현상은 리튬이 충전과정에서 층상 망간계 산화물에서 빠져나감과 동시에 구조내의 산소도 함께 빠져나감으로서 일어난다고 한다[1-4]. 반면 Robertson 등은 전해질 내에 녹아있는 H^+ 이온에 의해 Li^+ 이 이온교환(ion exchange)됨으로서 긴 평탄영역이 발생한다고 발표하고 있다[13,14]. 확실한 것은 긴 평탄영역에서 일어나는 반응은 비가역적 반응으로서 초기 충전과정 이후에는 같은 평탄영역이 반복되는 충방전 과정에 관찰되지 않는 다는 것이다. 따라서 긴 평탄영역과정에서 비가역적 반응을 거치고 그 이후에는 다른 종류의 가역 반응이 충전과 방전 과정에서 연속적으로 발생하고 있다고 해석할 수 있다. $Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ 산화물은 그림 3a의 방전곡선에서 보는 바와 같이 20 mA/g (0.1 C rate) 의 충방전 조건에서 약 260 mAh/g의 높은 초기 방전용량(discharge capacity)을 가지고 있다. 또한 그림 3b에서와 같이 초기 수 싸이클(cycle)의 충방전 과정에 20 % 정도의 용량(capacity) 감소를 보이나 그 이후에는 비교적 안정된 싸이클 라이프(cycle life) 를 보여주고 있다. 20 cycle 후 약 200 mAh/g 정도를 유지하고 있었으며 이것은 기존에 리튬 2차 전지용 양극물질로 사용되고 있는 $LiCoO_2$ 보다 30 ~ 40 % 이상 높은 방전용량(discharge capacity)으로 새로운 양극물질로 사용시 기존 보다 장시간 사용이 가능한 리튬 2차 전지의 개발이 가능함을 증명해 주고 있다.

$Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ 산화물의 고율 특성을 측정하기 위해서 충방전 측정에 사용되는 전류의 양을 0.1 C rate (20 mA/g) 에서 10 C rate (2000 mA/g) 까지 변화시켜 가면서 충방전 특성을 관찰하였다. 이때 사용된 시료는 5종류로서 산화물의 조성은 $Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ 로 동일하나 분말의 제조 과정에서 아세테이트 소스(acetate source) : 나이트레이트 소스(nitrate source) 의 비율을 2:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:2 로 변화시켰다. 그림 4 는 각각 시료들의 8번씩 충방전 시켜 가면서 그 방전용량(discharge capacity)변화를 관찰한 것이다. 0.1 C rate (20 mA/g) 와 같이 느린 충방전 속도 하에서는 아세테이트 소스(acetate source) : 나이트레이트 소스(nitrate source) 의 비에 따른 용량(capacity) 변화는 거의 관찰할 수 없었다. 대부분 초기 방전용량(discharge capacity)이 260 mA/g 부근의 값을 가지고 있었고 측정이나 시료제조상에서의 오차 범위인 5 % 정도의 차이만이 있을 뿐 대부분 비슷한 특성이 관찰되었다. 모든 시료는

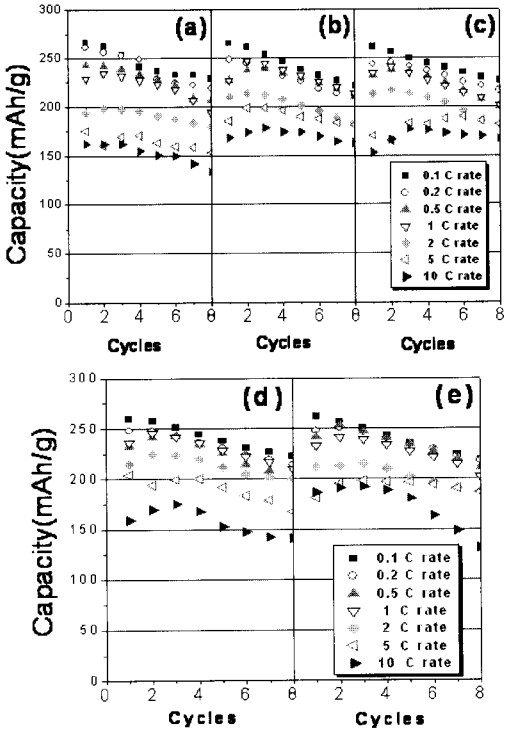

그림 4. $Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ 시료의 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 C rate 의 조건으로 측정된 방전용량(discharge capacity). 아세테이트 소스(acetate source) : 나이트레이트 소스(nitrate source)의 비는 (a) 2:1, (b) 3:2, (c) 1:1, (d) 2:3, (e) 1:2.

Fig. 4. Discharge capacity of $Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ compound measured at 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 C rate. The ratio of acetate source : nitrate source is (a) 2:1, (b) 3:2, (c) 1:1, (d) 2:3, (e) 1:2.

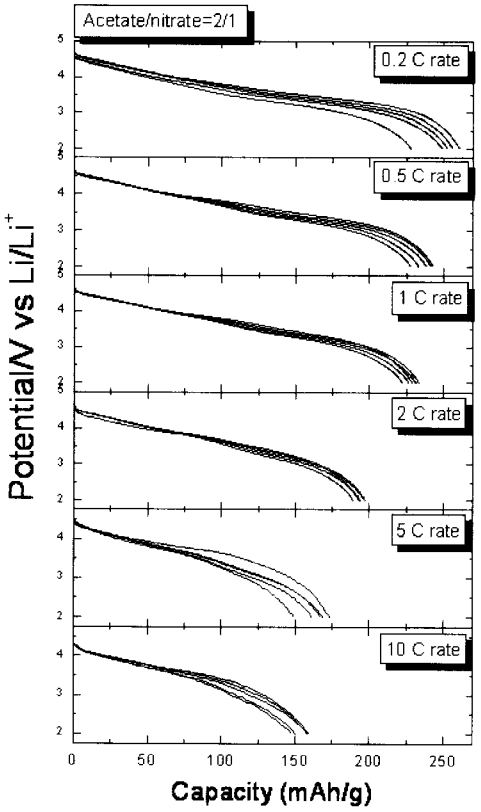

그림 5. $Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ 시료의 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 C rate 의 조건으로 측정된 방전 곡선(아세테이트 소스(acetate source) : 나이트레이트 소스(nitrate source) = 2:1).

Fig. 5. Discharge profiles of $Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ compoundmeasured at 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 C rate(acetate source : nitrate source = 2:1).

충방전 속도가 증가하게 됨에 따라 서서히 방전용량(discharge capacity)이 감소하였다. 이것은 충방전시 사용되는 전류양을 충분히 충족시킬 만큼 리튬 이온의 확산(diffusion) 속도가 빠르지 못하므로 구조 내에 있는 리튬이온들이 모두 인터켈레이션(intercalation) 또는 디인터켈레이션(deintercalation)에 참여할 수 없기 때문에 일어나는 일반적인 현상이다.

또한 충방전 속도를 0.5 C rate (100 mA/g) 이상으로 증가시키면 1~2회 방전용량(discharge capacity) 보다 3~4회째의 방전용량(discharge capacity)이 더 높아지는 현상이 관찰된다. 일반적으로는 충방전 횟수가 증가할 경우 용량(capacity)의 유지 또는 감소가 관찰되나 많은 경우 초기 1~2회 용량(capacity) 보다 3~4회 충방전 시킨 후의 용량(capacity)이 증가되는 현상도 관찰된다. 이것은 리튬 이온이 충방전시 구조 내를 이동하면서 구조를 재배열(re-arrange)시켜 리튬이온의 인터켈레이션(intercalation)과 디인터켈레이션(deintercalation)반응이 좀 더 용이해 진 것으로 생각할 수 있다.

충방전 속도가 5C rate (1000 mA/g) 이나 10C rate (2000 mA/g)과 같이 매우 빠른 속도로 올라갔을 경우 시료들 간의 고율 충방전 특성 차이가 뚜렷이 들어났다. 전반적으로 나이트레이트 소스(nitrate source) 의 비율이 높은 쪽이 충방전 속도 증가에 덜 민감하게 반응하고 있는 것을 알 수 있었고 특히 아세테이트 소스(acetate source)/나이트레이트 소스(nitrate source) 의 비율이 1:2 인 시료의 경우에는 10 C rate (2000 mA/g)의 높은 충방전 속도 하에서도 상당히 높은 방전용량(discharge capacity)을 나타내었다. 그림 5 와 6은 각각 아세테이트 소스(acetate source)/나이트레이트 소스(nitrate source) 의 비율이 2:1 인 시료와 1:2 인 시료의 초기 방전용량(discharge capacity)을 C rate 에 따라 비교해 놓은 것이다. 아세테이트 소스(acetate source)/나이트레이트 소스(nitrate source) 의 비율이 2:1 인 시료의 경우 그림 5에서 나타내는 바와 같이 0.2 C rate (40 mA/g) 의 경우 초기 260 mA/g 이상의 높은 방전용량(discharge capacity)을 나타냈지만 10 C rate (2000 mA/g)의 경우에는 160 mA/g 부근까지 급속한 용량(capacity) 감소가 관찰되었다. 특히 2 C rate (400 mA/g) 이상의 충방전 속도에서는 그 감소가 급격했다. 반면 그림 6에서 관찰할 수 있듯이 아세테이트 소스(acetate source)/나이트레이트 소스(nitrate source) 의 비율이 1:2 인 시료의 경우에는 0.2 C rate (40 mA/g)하에서의 방전용량(discharge capacity)은 2:1 비율의 시료와 큰 차이가 없지만 C rate 이 증가할수록 상대적으로 방전용량(discharge capacity)의 감소 정도가 적은 것을 관찰할 수 있었다. 2 C rate (400 mA/g)의 충방전 조건하에서는 비율이 2:1 인 시료는 200 mAh/g 이하의 방전용량(discharge capacity)이 관찰된 것에 비해 비율이 1:2인 경우에는 210 mAh/g 이상의 방전용량(discharge capacity)이 관찰되었으며 5 C 나 10 C rate 의 경우에는 그 차이가 더욱 증가하여 10 C rate (2000 mA/g) 의 조건에서 비율이

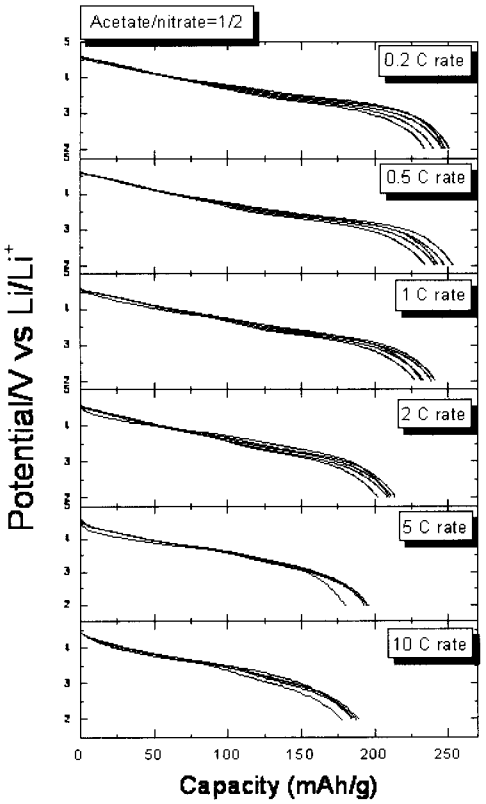

그림 6. $Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ 시료의 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 C rate 의 조건으로 측정된 방전 곡선(아세테이트 소스(acetate source) : 나이트레이트 소스(nitrate source) = 1:2).

Fig. 6. Discharge profiles of $Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ compoundmeasured at 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 C rate(acetate source : nitrate source = 1:2).

2:1인 시료가 160 mAh/g 이하의 방전용량(discharge capacity)만을 나타낸 것에 비해 비율이 1:2 인 경우에는 180 mAh/g 이상의 상대적으로 높은 방전용량(discharge capacity)을 나타내었다. 이와 같은 실험결과를 종합해 본 결과 시료의 제조과정에서 사용된 아세테이트 소스(acetate source)/나이트레이트 소스(nitrate source) 의 비율은 시료의 전기화학적 특성, 특히 고율 충방전 특성에 영향을 미치고 있는 것으로 판단되며 나이트레이트 소스(nitrate source) 의 비율이 상대적으로 높을수록 더 우수한 고율 특성을 가지게 되는 것으로 생각된다. 이같은 현상은 분말의 제조 과정 중 source 들의 연소과정에서의 차이점 때문으로 판단된다. 본 실험에서 사용된 단순연소법(simple combustion method)은 유기물을 연소시키는 과정에서 다량의 가스(gas)를 분출시키면서 분말을 미세하게 만드는 장점이 있는데 특히 나이트레이트 소스(nitrate source)의 비율이 늘어날수록 나이트레이트 소스(nitrate source) 가 가지고 있는 강한 산화작용으로 인하여 다량의 가스(gas)를 분출시키면서 연소하므로 좀 더 미세한 분말을 형성이 가능하게 된다. 실제 본 실험에서 제조된 분말의 무게당 부피는 나이트레이트 소스(nitrate source)의 비율이 높을 수록 컸으며 이것은 분말의 크기가 상대적으로 미세하다는 것을 간접적으로 알 수 있게 하였다. 미세한 분말은 리튬 이온이 확산(diffusion)해갈 거리를 줄여주어 이를 이용해 제조된 극판의 이온 및 전기전도성을 향상시켜 주는 역할을 할 것으로 생각된다. 이에 따라 특히 이온 및 전기 전도성이 중요시 되는 고율 충방전 특성을 향상시키는 역할을 한 것으로 판단된다.

4. 결 론

리튬 2차전지의 차세대 양극물질로 기대되고 있는 망간계 산화물중 $Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ 조성을 합성하여 그 전기화학적 특성을 관찰하였다. 합성방법으로는 졸-겔(sol-gel)법을 응용한 단순연소법(simple combustion method)을 사용하였는데 그 과정에서 아세테이트 소스(acetate source) 와 나이트레이트 소스(nitrate source) 의 비율을 조절하여 고율특성의 차이를 관찰하였다. 단순연소법(simple combustion method)으로 제조된 $Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ 분말은 1 μm 이하의 미세한 크기로 인하여 전반적으로 상용화 된 $LiCoO_2$ 보다 우수한 고율 특성을 가지고 있었으며 그 중에서 특히 나이트레이트 소스(nitrate source) 의 비율이 높은 시료는 10 C rate (2000 mA/g)의 매우 빠른 충방전 조건하에서 아세테이트 소스(acetate source) 의 비율이 높은 시료에 비해 10 ~ 15 % 정도 우수한 방전용량(discharge capacity)을 보여 주었다. 이것은 나이트레이트 소스(nitrate source) 의 강한 산화력에 의해 연소과정에서 격렬한 가스(gas)분출이 일어나고 이를 통해 좀 더 미세한 분말이 형성되어 이온 및 전기 전도도를 높이는데 도움을 준 때문으로 생각된다. 아세테이트 소스(acetate source)/

나이트레이트 소스(nitrate source) 비율이 1:2 인 $Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O_2$ 시료는 10 C rate (2000 mA/g) 의 조건에서 180 mAh/g 이상의 상대적으로 높은방전용량(discharge capacity)을 나타내어 앞으로 고율용 리튬 2차 전지의 양극물질로서 활용 가능성을 보여주고 있다.

감사의 글

본 연구는 정보통신부의 지원을 통해 수행되었으며 장비 사용을 허용해 주시고 많은 도움말씀을 주신 한국전자통신연구원 이오닉스소자팀께 감사를 드립니다.

참고 문헌

[1] Z. Lu, L. Y. Beaulieu, R. A. Donaberger, C. L. Thomas, and J. R. Dahn, "Synthesis, structure, and electrochemical behavior of $Li[Ni_xLi_{(1/3-2x/3)}Mn_{(2/3-x/3)}]O_2$", J. Electrochem. Soc., Vol. 149, p. A778, 2002.

[2] Z. Lu and J. R. Dahn, "Structure and electrochemistry of layered $Li[Cr_xLi_{(1/3-x/3)}Mn_{(2/3-2x/3)}]O_2$", J. Electrochem. Soc., Vol. 149, p. A1454, 2002.

[3] Z. Lu and J. R. Dahn, "Understanding the anomalous capacity of $Li/Li[Ni_xLi_{1/3-2x/3}Mn_{2/3-x/3}]O_2$ cells using in situ X-ray diffraction and electrochemical studies", J. Electrochem. Soc., Vol. 149, p. A815, 2002.

[4] D. D. MacNeil, Z. Lu, and J. R. Dahn, "Structure and electrochemistry of $Li[Ni_xCo_{1-2x}Mn_x]O_2$", J. Electrochem. Soc., Vol. 149, p. A1332, 2002.

[5] K. Numata, C. Sakaki, and S. Yamanaka, "Synthesis and characterization of layer structured solid solutions in the system of $LiCoO_2$-Li_2MnO_3", Solid State Ionics, Vol. 117, p. 257, 1999.

[6] Y. J. Park, M. G. Kim, Y.-S. Hong, X. Wu, K. S. Ryu, and S. H. Chang, "Electrochemical behaviou of Li intercalation processes into a $Li[Ni_xLi_{(1/3-2x/3)}Mn_{(2/3-x/3)}]O_2$ cathode", Solid State Commun., Vol. 127, p. 509, 2003.

[7] Y. J. Park, Y.-S. Hong, X. Wu, M. G. Kim, K. S. Ryu, and S. H. Chang, "Synthesis and electrochemical characteristics of $Li[Co_xLi_{(1/3-x/3)}Mn_{(2/3-2x/3)}]O_2$ compounds", J. Electrochem. Soc., Vol. 151, No. 5, p. A720, 2004.

[8] Y. J. Park, Y.-S. Hong, X. Wu, K. S. Ryu, and S. H. Chang, "Structural investigation and electrochemical behaviour of $Li[Ni_xLi_{(1/3-2x/3)}Mn_{(2/3-x/3)}]O_2$ compounds by a simple combustion method", J. Power Sources, Vol. 129, p. 288, 2004.

[9] Y. J. Park, Y.-S. Hong, X. Wu, M. G. Kim, K. S. Ryu, and S. H. Chang, "Cyclic properties of $Li[Co_{0.17}Li_{0.28}Mn_{0.55}]O_2$ cathode material", Bull. Korean Chem. Soc., Vol. 25, No. 4, p. 511, 2004.

[10] Y.-S. Hong, Y. J. Park, K. S. Ryu, S. H. Chang, and M. G. Kim, "Synthesis and electrochemical properties of nanocrystalline $Li[Ni_xLi_{(1-2x)/3}Mn_{(2-x)/3}]O_2$ prepared by a simple combustion method", J. Mater. Chem., Vol. 14, p. 1424, 2004.

[11] Y.-S. Hong, Y. J. Park, X. Wu, K. S. Ryu, and S. H. Chang, "Synthesis and electrochemical properties of nanocrystalline $Li[Ni_{0.20}Li_{0.20}Mn_{0.60}]O_2$", Electrochem. Solid-State Lett., Vol. 6, No. 8, p. A166, 2003.

[12] X. Wu, K. S. Ryu, Y.-S. Hong, Y. J. Park, and S. H. Chang, "Properties of $Li\{Cr_xLi_{(1-x)/3}Mn_{2(1-x)/3}\}O_2$ ($0.1< x <0.2$) material prepared by quenching", J. Power Sources, Vol. 132, p. 219, 2004.

[13] A. D. Robertson and P. G. Bruce, "The origin of electrochemical activity in Li_2MnO_3", Chem. Commun., p. 2790, 2002.

[14] A. D. Robertson and P. G. Bruce, "Mechanism of electrochemical activity in Li_2MnO_3", Chem. Mater., Vol. 15, p. 1984, 2003.