

음이온 치환을 이용한 $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_{2-y}\text{F}_y\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ ($\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Fe}) = 0.8$, $0 \leq y \leq 0.15$) 양극 활물질의 합성 및 전기화학적 특성

허정배 · 박금재 · 이윤성^{*†}

전남대학교 응용화학공학부, 기능성 나노 신화학소재 사업단

(2007년 8월 28일 접수 : 2007년 11월 13일 채택)

Synthesis and Electrochemical properties of $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_{2-y}\text{F}_y\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ ($\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Fe}) = 0.8, 0 \leq y \leq 0.15$) cathode materials by anion substitution

J. B. Heo, G. J. Park, and Y. S. Lee^{*†}

Faculty of Applied Chemical Engineering, Center for Functional Nano Fine Chemicals,
Chonnam National University, 300 Yongbong-dong, Gwang-ju 550-757, Korea

(Received August 28, 2007 : Accepted November 13, 2007)

초 록

산소자리에 치환된 불소가 $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_2\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ ($\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Fe}) = 0.8$) 양극 활물질에 미치는 영향을 고찰하기 위해 다양한 양의 불소를 치환시킨 $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_{2-y}\text{F}_y\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ ($\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Fe}) = 0.8, 0.05 \leq y \leq 0.15$) 양극 활물질을 고상법을 이용하여 합성하였다. 불소 미치환 시료 및 치환양이 0.05와 0.1의 시료의 경우, 1-1.5 μm 크기의 막대 형상 분말 형태에 50-100 nm 정도의 작은 구형 입자들이 주위에 분포되어 있는 형태이었다. 반면, 불소 치환양이 0.15인 시료의 경우, 그 모양이 구형으로 변화되어지며 입자가 급격하게 성장하였다. 합성된 시료를 이용하여 제작된 셀들의 충·방전 수행 결과, $\text{Li}/\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_{1.9}\text{F}_{0.1}\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ 셀이 163 mAh/g의 가장 높은 초기용량을 보였으며 50 사이클 후에도 95%의 높은 가역 특성을 보였다. 특히, 활물질내의 불소 치환양이 증가할수록 초기 방전용량도 같이 증가하였으나, 불소이온의 치환양이 일정량을 ($y > 0.1$) 넘는 경우에는 산소 자리에 불소이온이 완전하게 치환되지 못하고 불순물로 존재함으로써 전지의 가역특성을 현저하게 저하시키는 요인으로 작용함을 확인하였다.

Abstract : In order to investigate the effect of fluorine ion in the $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_2\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ ($\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Fe}) = 0.8$) cathode material, it was synthesized $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_{2-y}\text{F}_y\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ ($\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Fe}) = 0.8, 0.05 \leq y \leq 0.15$) cathode materials at 350°C for 10 hrs using solid-state method. $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_{2-y}\text{F}_y\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ ($\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Fe}) = 0.8, 0.0 \leq y \leq 0.1$) was composed many large needle-like particles of about 1-1.5 μm and small particles of about 50-100 nm, which were distributed among the larger particles. However, $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_{1.85}\text{F}_{0.15}\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ material showed slightly different particle morphology. The particles of $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_{1.85}\text{F}_{0.15}\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ were suddenly increased and started to be a spherical type of particle shape. $\text{Li}/\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_{1.9}\text{F}_{0.1}\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ cell showed a high initial discharge capacity of 163 mAh/g and a high cycle retention rate of 95% after 50 cycles. The initial discharge capacity of $\text{Li}/\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_{2-y}\text{F}_y\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ ($0.05 \leq y \leq 0.15$) cells increased according to the increase of F content. However, the cycleability of this cell was very rapidly decreased when the substituted fluorine content is over 0.1. We suggested that too large amount of F ion fail to substitute into the $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_2\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ structure, which resulted in the severe decline of battery performance.

Keywords : $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_2\text{-Li}_x\text{MnO}_2$; $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_{2-y}\text{F}_y\text{-Li}_x\text{MnO}_2$; Anion substitution; Cathode material; Lithium secondary battery

1. 서 론

전자·통신 산업의 발전으로 휴대 전화, 노트북 PC 및 PDA 등의 모바일 전자 기기들의 사용이 급속도로 증가하고 있다. 이러한 모바일 전자기기의 동력원으로는 2차 전지가 사용되고 있는데 모바일 전자 기기의 기능이 다양화 되면서 고용량, 고에너지

밀도를 가지면서 장시간 사용할 수 있는 2차 전지의 개발 요구가 증대되고 있다. 리튬 2차 전지는 상대적으로 높은 에너지 밀도와 우수한 사이클 특성 때문에 2차 전지 중에서도 가장 주목 받고 있는 전지라 할 수 있다. 현재 상용화 되어있는 리튬 2차 전지용 양극 활물질은 LiCoO_2 로서 안정적인 충·방전 특성과 우수한 사이클 특성을 가지고 있어 규모가 작은 이동형 장치의 전력원으로 주로 이용되고 있다. 하지만, 사용되는 코발트의 높은 가격, 열적 불안정성 및 환경오염 등의 이유로 인해

^{*}E-mail: leeys@chonnam.ac.kr

전자자동차와 같은 대규모 전력원으로 사용시에는 상당한 어려움에 봉착할 것으로 예상된다.¹⁻⁴⁾

반면, 철(Fe)을 이용하여 합성한 철계(Fe-based) 양극 활물질의 경우는 가격 및 환경 친화적 측면에서 매우 큰 장점을 가지고 있다. 철을 기본 물질로 사용하는 층상구조의 LiFeO_2 는 $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ 로의 산화/환원 반응에 기인한 전압 평탄 영역을 가지며, 282 mAh/g의 높은 이론용량을 가지고 있다. 하지만, 출발물질인 철은 다양한 산화수(2+, 3+, 6+)와 다수의 결정형태(α , β , γ -형)를 가지고 있어 합성조건이 복잡하고 우수한 전지특성을 보이지 않는 문제점을 보유하고 있다. 결정형태를 살펴보면, α -형의 경우 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ 의 공간군을 가지는 입방정(cubic)의 구조를 가지고, β -형은 단사정(monoclinic, C2/c), γ -형은 정방정(tetragonal, $\text{I4}_1/\text{amd}$)의 구조를 가진다. 이러한 LiFeO_2 산화물은 결정학적 측면에서 오랫동안 연구가 수행되어 왔으나, 전기화학적으로 리튬의 삽입·탈리가 발생하는 리튬 2차 전지용 양극 활물질로의 연구는 극히 최근의 일이라 할 수 있다.⁵⁻⁸⁾

최근, 골판형(corrugated type),^{9,10)} 사방정형(orthorhombic type),¹¹⁾ 터널형(tunnel type)¹²⁾의 층상형 구조를 가지는 다양한 형태의 LiFeO_2 가 발표되었다. Lee 그룹에서도 사방정 LiFeO_2 를 저온(150°C)에서 고상법을 이용하여 합성에 성공하였으며, Li/LiFeO_2 셀의 경우 150 mAh/g 이상의 높은 초기 방전용량을 나타냄을 보고하였다.¹¹⁾ 그러나, 고용량의 방전용량을 가지는 우수한 특성의 LiFeO_2 의 경우일지라도 Li/LiFeO_2 시스템은 근본적으로 작동 전압이 낮아 에너지 밀도가 낮으며 전지의 가역 특성이 우수하지 않다는 단점을 가지고 있다.⁹⁻¹²⁾ 따라서, 이러한 LiFeO_2 의 고질적인 문제점을 개선하기 위해서 Lee 그룹에서는 다양한 양(10-50%)의 망간 성분비를 가지는 새로운 형태의 $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_2\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ 활물질을 합성하여 그 가역 특성이 크게 개선되었음을 보고하였다.¹³⁾ 하지만, $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_2\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ 활물질 역시 작동전압이 2.8 V정도로 다소 낮은 값을 나타내며 여전히 137 mAh/g(50% Mn 치환 시료)의 적은 방전 용량을 나타내기에 개선의 여지가 많다고 할 수 있다.

기존의 보고로부터, Mn의 함량이 증가(10-50%)됨에 따라 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 의 산화·환원반응이 활성화되어 $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_2\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ 시스템의 충·방전 용량이 비약적으로 향상됨을 확인하였고, 이로부터 $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_2\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ 시스템내의 망간의 양을 60-90% 범위에서 다양하게 변화시켜 충·방전 용량 증가를 시도하였다. 이와 동시에, Amatucci 그룹¹⁷⁾에서 보고하였던 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ 와 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ 활물질의 불소 이온 치환이 분말의 격자상수 증가에 기인하여 초기 용량이 증가된다는 보고에 착안하여, 본 연구에서는 기존의 $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_2\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ 시스템에 망간의 성분을 80% 까지 증가시킴과 동시에 산소 자리에 불소이온을 소량 치환시킨 $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_2\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ 및 $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_{2-y}\text{F}_y\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ ($\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Fe}) = 0.8$, $0 \leq y \leq 0.15$) 양극 활물질을 합성함으로써, 전지 용량과 가역특성을 동시에 향상시키고자하는 연구를 시도하였고, 그 합성 방법 및 전기화학적 특성을 본 논문에서 보고하고자 한다.

2. 실험방법

새로운 $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_2\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ ($\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Fe}) = 0.8$) 및 $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_{2-y}\text{F}_y\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ ($\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Fe}) = 0.8$, $0.05 \leq y \leq 0.15$) 양극 활물질을 고상법을 이용하여 다음과 같이 합성하였다. 양론비의 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Junsei Chemical, 일본), $\gamma\text{-FeOOH}$ (High Purity

Chemical, 일본), LiF (Wako Chemical, 일본)을 20분간 혼합, 분쇄한 후 공기 분위기하의 박스로에서 300°C에서 5시간 동안 가소결한 후, 80% 성분비의 $\gamma\text{-MnOOH}$ (Tosoh Chemical, 일본)를 첨가하여 20분간 혼합 후, 다시 350°C, 10시간 동안 공기분위기에서 재소결한 후 자연 냉각을 통해 최종 분말을 합성하였다. 각 출발물질의 열적거동 분석을 위하여 열분석기(TGA, DTA, Q600, TA Instruments, 미국)를 이용하였다. 시료는 아르곤 분위기하에서 5°C/min의 속도로 가열하였고, 10°C/min의 속도로 냉각하였다. Li, Fe, Mn의 각 성분은 원자흡수분광법(AAS, AA-6200, Shimadzu, 일본)을 이용하여 묶은 염산 용액에 시료를 녹여 분석하였다. 불소성분은 이온 크로마토그래피(Ion chromatography, ICS-1000, DIONEX, 미국)를 이용하여 정량적으로 분석하였다. 소량의 시료를 6 N HCl 용액에 녹인 후 1 ml의 H_2O_2 용액을 첨가하여 분말을 용해시켜 측정용액을 제조하였다. 시료의 결정구조를 분석하기 위해 X-선 회절분석(XRD, Rigaku Co. D/MAX Ultima, 일본)을 사용하였다. 측정범위는 10-80° 영역에서 구리 타겟을 사용하여 측정하였다. 주사 전자 현미경(Scanning electron microscopy, Hitachi Co., S-4700, 일본)을 이용하여 시료의 입도 형상과 분말크기의 분포 상태를 관찰하였다. 또한 EDX(Energy dispersive x-ray)를 이용하여 합성된 물질을 구성하는 금속이온에 대한 정성 분석을 실시하였다. 합성된 양극 활물질의 전기화학적 특성을 고찰하기 위해 CR2032 코인형 셀(coin-type cell)을 사용하였다. 양극 활물질은 20 mg의 활물질과 12 mg의 컨덕팅 바인더(conducting binder(8 mg Teflonized acetylene black(TAB)와 4 mg의 graphite를 혼합)를 혼합하여 제조하였다. 제조된 양극은 200 mm² 스테인레스 메쉬에 놓고 300 kg/cm²의 압력으로 압착 후 진공오븐에서 160°C에서 4시간 건조시킨 후 사용하였다. 전지는 합성된 양극, 리튬호일을 이용한 음극, 다공질의 polypropylene film 분리막, 그리고 1M $\text{LiPF}_6\text{-ethylene carbonate (EC)/dimethyl carbonate(DMC)}$ (1:2 by vol., Ube Chemicals, 일본) 전해질을 사용하여 아르곤 분위기하의 글로브 박스 안에서 셀을 제작하였다. 제작된 전지의 충·방전 실험은 실온에서 0.4 mA/cm²(0.23C)의 전류 밀도로 1.5-4.5 V의 전위영역에서 수행하였다.

3. 결과 및 토의

철과 망간 성분으로 구성된 $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_2\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ 및 $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_{2-y}\text{F}_y\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ ($\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Fe}) = 0.8$, $0.05 \leq y \leq 0.15$, 이후 특별한 언급이 없으면 상기 조성임) 활물질 합성을 위해 출발 물질인 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\gamma\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-MnOOH}$, 및 LiF 의 열적 거동을 파악하고 합성온도를 결정하기 위해 열분석 실험을 수행하였다. Fig. 1에 불소를 치환하지 않은 순수한 $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_2\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ 조성 과 불소의 치환량을 다양하게 변화시킨 $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_{2-y}\text{F}_y\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ ($0.05 \leq y \leq 0.15$)의 출발물질에 대한 열적 거동을 각각 나타내었다. $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_2\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ 의 전구체는 Fig. 1(a)에 나타난 것과 같이 DTA 곡선상에 두 개의 급격한 피크를 나타내고 있다. 약 80°C 주변의 첫 번째 피크는 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 성분으로부터 수분이 분리되면서 발생하는 피크이고, 약 260°C 지점에서 나타나는 두 번째의 급격한 피크는 $\gamma\text{-MnOOH}$ 에서 $\beta\text{-MnO}_2$ 로의 변환이 이루어지는 지점으로 예상되며, 약 300°C이상의 지점을 지나면서 다른 급격한 반응은 관찰되지 않았다. 이는 기존의 10-50% 범위의 망간 성분을 가지는 $\text{LiFeO}_2\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ 시스템과 매우 유사

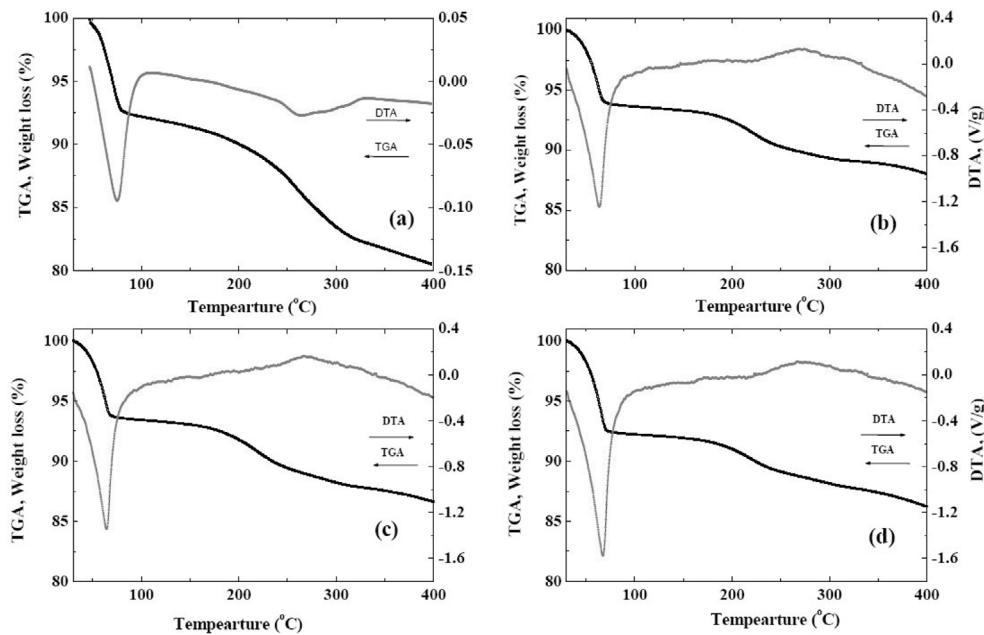


Fig. 1. Thermal analyses of (a) $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_2\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ ($\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Fe}) = 0.8$), (b) $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_{1.95}\text{F}_{0.05}\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ ($\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Fe}) = 0.8$), (c) $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_{1.9}\text{F}_{0.1}\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ ($\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Fe}) = 0.8$), and (d) $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_{1.85}\text{F}_{0.15}\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ ($\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Fe}) = 0.8$).

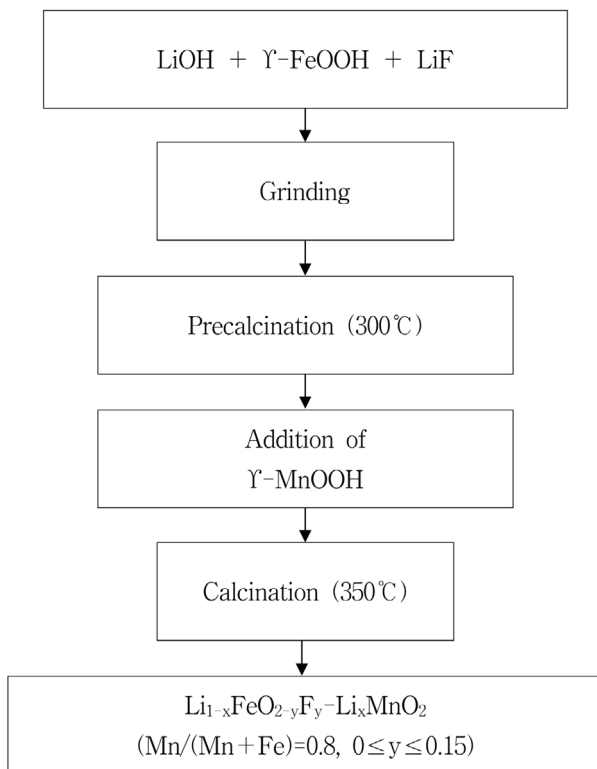


Fig. 2. Synthetic procedure of $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_{2-y}\text{F}_y\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ ($\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Fe}) = 0.8$, $0 \leq y \leq 0.15$) material.

한 열적거동이였으며,¹³⁾ 이로부터 250-300°C 사이의 지점에서 발생하는 $\gamma\text{-MnOOH}$ 로부터 $\beta\text{-MnO}_2$ 로의 변화 반응을 극대화시키기 위하여 LiFeO_2 전구체 (150°C 이상에서는 순수한 사방정만의 LiFeO_2 가 생성되지 않으므로 단순한 성분비임)를 300°C에

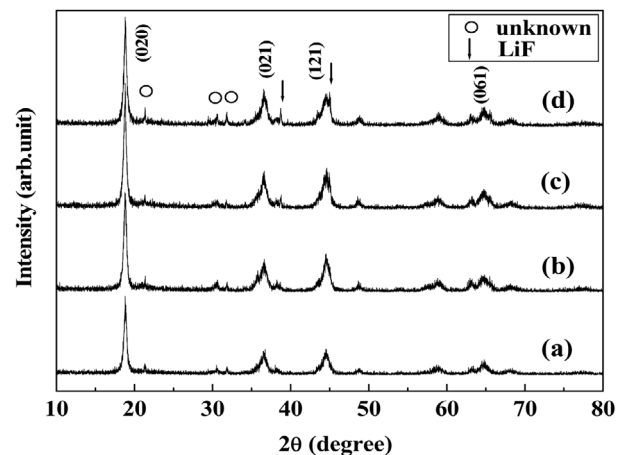


Fig. 3. XRD patterns of $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_{2-y}\text{F}_y\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ ($\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Fe}) = 0.8$) materials. (a) $y = 0$, (b) $y = 0.05$, (c) $y = 0.1$, and (d) $y = 0.15$.

서 소결시킨 후, 다시 냉각 · 혼합한 후 350°C 지점에서 최종 소결하여 $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_2\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ 양극 물질을 합성하였다. 불소를 치환시킨 시료의 경우, 앞서의 $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_2\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ 를 구성하는 출발물질과 유사한 열적 거동을 보이고는 있지만, 약 250-300°C 영역에서 기존의 $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_2\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ 전구체와는 약간 다른 발열 반응 피크를 나타내었다. 이는 전구체내에서 포함되어 있는 LiF, Mn 및 Fe 성분이 동시에 소결됨으로써(실제 합성 소결공정 순서와는 다소 상이함) 소결 과정에서 생성되는 중간물질과 서로 결합함으로써 나타내어지는 현상으로 예상되었다. 이상으로부터 각 활물질의 열적거동을 확인할 수 있었고, 상기의 열분석 결과에 기인하여 각 합성 물질들의 소결온도 및 소결방법을 다음과 같이 결정하였다. 양론비의 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\gamma\text{-FeOOH}$ 및 소량의 LiF를 혼합 후 300°C에서 가소결하여 중간체인 $\text{LiFeO}_{2-y}\text{F}_y$ (단

순한 성분비에 의존함)를 합성한 후, 추가적으로 γ -MnOOH를 첨가 하여 350°C 에서 재소결함으로써 $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_{2-y}\text{F}_y\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ 활물질 합성하였으며 그 과정을 Fig. 2에 자세히 나타내었다.

Fig. 3은 불소를 치환시키지 않은 $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_2\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ 활물질과 불소를 다양한 조성비로 치환시킨 $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_{2-y}\text{F}_y\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ ($0 \leq y \leq 0.15$) 시료들에 대한 XRD 분석 결과이다. 불소를 치환시키지 않은 $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_2\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ 시료의 경우, 80%까지 증가된 망간의 양으로 인해 50% Mn 성분비의 시료보다 Li_xMnO_2 (Pnam) 공간군을 가지는 사방정제의 XRD 패턴에 근접한 패턴을 나타내었지만, 여전히 $2\theta = 22\sim 35^\circ$ 범위에서 성분이 확인되지 않는 3개의 불순물 피크가 관찰되었다. 이에 대해 다양한 조성으로 불소를 치환시킨 시료의 경우, 동일 범위의 영역에서 불소의 치환량이 증가하게 되면 불순물 피크가 다소 증가되었을 뿐만 아니라, 그 증가폭은 치환량이 많을수록 더욱 강화됨을 확인할 수 있었다. 특히, 불소가 치환된 시료의 경우, $2\theta = 22\sim 35^\circ$ 의 범위뿐만 아니라 $2\theta = 38^\circ$, $2\theta = 44^\circ$ 부근에서 LiF의 새로운 불순물 피크가 생성되거나 미세하게 존재하던 불순물 피크가 더욱 더 증가하는 현상을 보이고 있다. 이는 $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_2\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ 물질의 구조내로 불소가 치환되는 과정에서 불소이온의 치환량이 증가되면서 $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_2$ 구조내로 완전하게 치환되지 못하고, 일정부분의 양만이 치환에 성공한 후, 그 이상의 범위에서는 불소이온이 불순물로 작용하여 전지 특성을 저하시킬 것으로 예상할 수 있었다.

Fig. 4는 다양한 조성의 합성 시료들에 대한 주사 현미경 (SEM) 분석 결과이다. 불소 치환량이 0.15인 시료를 제외한 모든 시료는 불소를 치환하지 않은 원시료와 매우 유사한 분말형태와 입도분포를 나타내고 있다. 특히 감마(γ)-타입의 MnOOH

와 FeOOH를 출발물질로 사용하여 합성한 시료에서 전형적으로 발견되는 1-1.5 μm 크기의 막대 형상 분말형태가 공통적으로 나타나고 있으며, 전체적으로 막대형태의 분말에 50-100 nm 정도의 작은 구형 입자들이 주위에 분포되어 있음을 확인하였다. 분말의 형태는 불소의 치환량이 0.1의 범위까지 그 크기가 감소되어지는 경향을 보인 반면, 불소 치환량이 0.15인 분말의 경

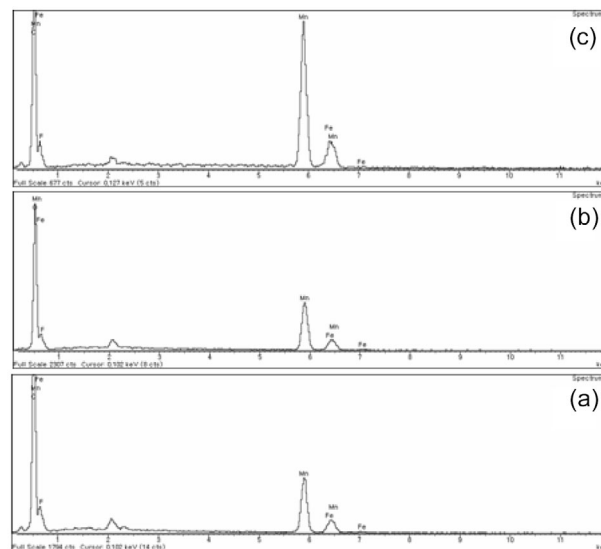


Fig. 5. EDX analysis of $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_{2-y}\text{F}_y\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ ($\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Fe}) = 0.8$) materials. (a) $y = 0.05$, (b) $y = 0.1$, and (c) $y = 0.15$.

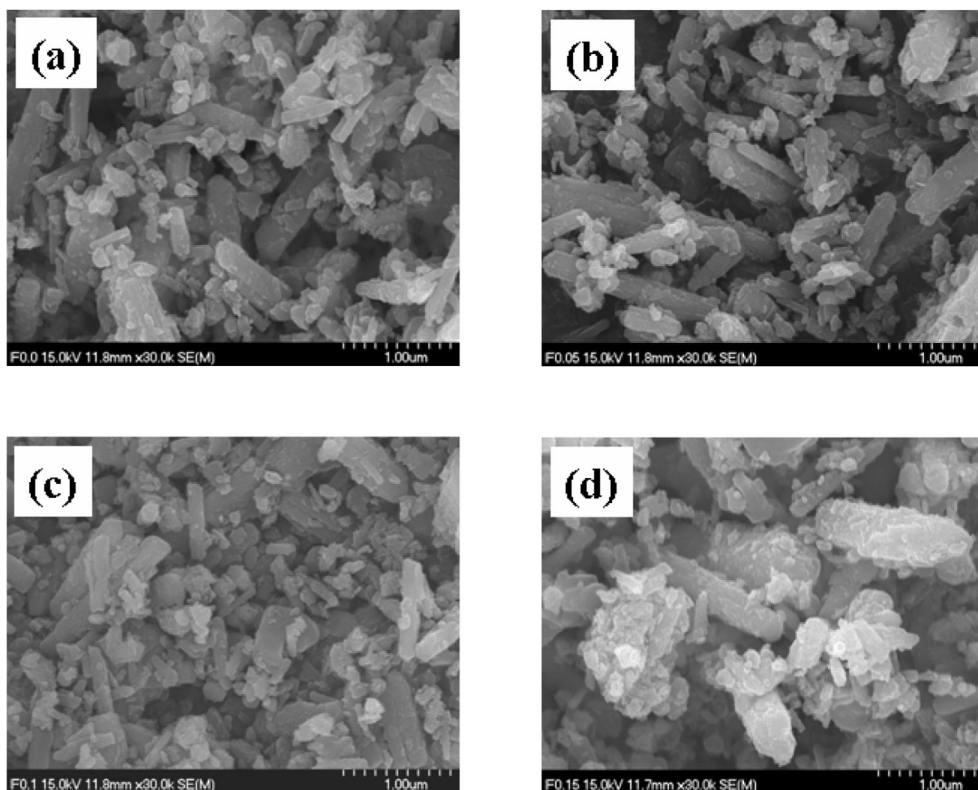


Fig. 4. SEM images of $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_{2-y}\text{F}_y\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ ($\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Fe}) = 0.8$) materials. (a) $y = 0.0$, (b) $y = 0.05$, (c) $y = 0.1$, and (d) $y = 0.15$.

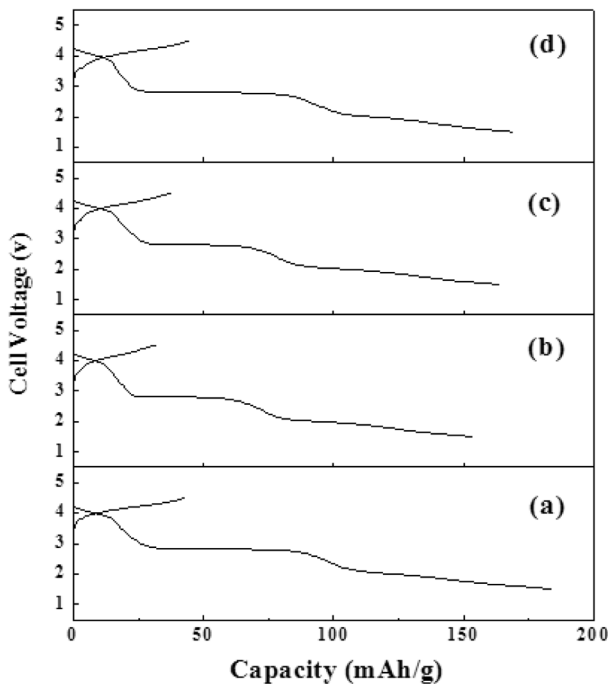


Fig. 6. The initial charge/discharge curves of $\text{Li/Li}_{1-x}\text{FeO}_{2-y}\text{F}_y\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ ($\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Fe}) = 0.8$) systems. (a) $y = 0$, (b) $y = 0.05$, (c) $y = 0.1$, and (d) $y = 0.15$.

우 막대 형태를 보이는 분말이 여전히 그 형태를 유지하고 있기는 하지만 그 모양이 구형의 형태로 변화되어지거나 다른 시료에 비해 급격히 성장하기 시작함을 확인하였다. 또한, 불소를 치환시킨 시료에 대해 각각 EDX 분말분석(Fig. 5)을 통하여 각 시료에 불소가 존재하고 있으며 망간과 철 조성들도 잘 분포되어 있음을 확인하였다.

Fig. 6은 $\text{Li/Li}_{1-x}\text{FeO}_{2-y}\text{F}_y\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ ($\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Fe})=0.8$) 및 $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_{2-y}\text{F}_y\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ ($\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Fe}) = 0.8, 0.05 \leq y \leq 0.15$) 시스템의 초기 충·방전 곡선을 나타내었다. 각 전지의 충·방전 실험은 실온에서 0.4 mA/cm^2 의 전류 밀도로 $1.5\text{-}4.5 \text{ V}$ 의 전위 영역에서 수행하였다. 각 셀은 약 40 mAh/g 의 유사한 충전영역을 나타내었고, 방전 곡선에서 4.1 V 영역에서 작은 평탄영역을 나타낸 후, 2.8 V 영역에서 $50\text{-}70 \text{ mAh/g}$ 정도의 다시 넓은 평탄 영역을 나타내었다. 이는 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 의 산화·환원반응에 기인한 것으로서 $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_{2-y}\text{F}_y\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ ($0 \leq y \leq 0.15$) 시스템의 전형적인 전기화학적 거동을 보여주고 있다. 특히, $\text{Li/Li}_{1-x}\text{FeO}_{2-y}\text{F}_y\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ 셀의 경우, 초기용량이 186 mAh/g 으로 가장 높았으며 매우 뚜렷한 2.8 V 영역이 존재하였다. 이는 $50\% \text{ Mn}$ 성분 시료에 비해 49 mAh/g 의 초기 용량이 향상된 것으로써 망간의 성분비 증가는 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 의 산화·환원반응을 활성화시켜 초기 방전용량을 증가시키고자 했던 연구 의도와도 잘 일치되는 결과라 할 수 있다. 반면, 불소이온을 치환시킨 $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_{2-y}\text{F}_y\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ 시료에 대한 초기 방전 용량의 거동을 자세히 살펴보면 불소의 치환에 따라 초기방전 용량이 불소 미치환 시료에 비해 급격히 감소한 후, 불소이온의 치환량에 따라 다시 초기 방전용량이 조금씩 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 본 연구 목적으로 제시하였던 불소이온을 치환함으로 초기 방전용량과 가역특성을 동시에 향상시키고자 하였던 본래 의도와는 다소 상이한 결과이지만, 다음과 같은 해석이 가능할 것으로 사료된다

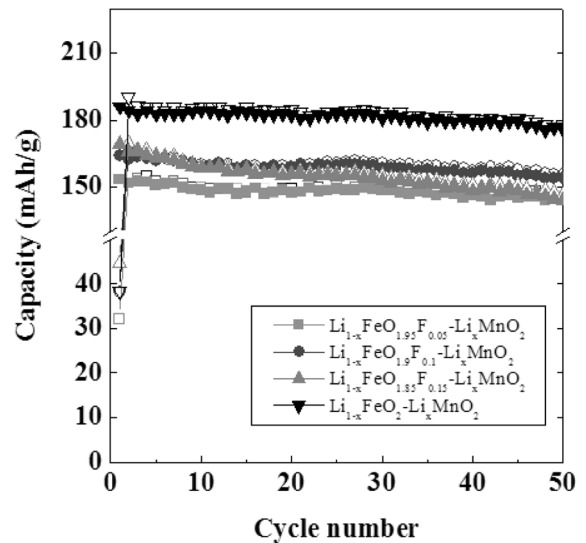


Fig. 7. Discharge capacity vs. cycle number for the $\text{Li/Li}_{1-x}\text{FeO}_{2-y}\text{F}_y\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ ($\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Fe}) = 0.8$) cells.

. 최근, Lee 그룹에서 LiMn_2O_4 시스템에 불소를 치환시켜 합성한 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$ 시료의 경우, 불소 이온이 고온에서 소결·치환되는 과정에서 치환하고자 하는 양론비의 불소이온이 완벽하게 치환되지 못하면서 구조내의 산소의 양을 증가시켜 망간의 평균산화수가 증가하게 되고, 이로 인해 방전용량은 다소 감소하지만 가역특성은 현저하게 향상된다는 결과를 보고한 바 있다.¹⁶⁾ 더불어, 우수한 전지특성을 보이는 활물질들을 제조하기 위해서는 사용된 출발물질들이 완전히 분해·용융되어 다른 출발 물질들과 고용체를 형성하여야 한다는 것은 이미 잘 알려진 사실이다. 하지만, LiF 가 $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_2\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ 구조내로 치환되는 본 연구의 소결공정은 350°C 의 다소 낮은 온도에서 진행되는데, 이는 876°C 정도인 LiF 의 분해온도에 비해서는 매우 낮은 온도라 할 수 있다. 따라서, 불소이온이 산소자리에 치환되는 공정에서 소량의 불소가 치환되는 0.05 및 0.1 의 경우 치환이 용이한 반면, 불소 치환량이 많은 0.15 의 경우, LiF 불순물이 XRD상에서 다량 존재하는 것으로 보아 산소자리에 완전하게 치환되지 못하고 치환되지 못한 LiF 가 입자 표면등에 불순물로서 존재함으로서 초기 방전용량은 다소 높지만(154 mAh/g ($y = 0.05$), 163 Amh/g ($y = 0.1$), 169 mAh/g ($y = 0.15$)), 가역 특성에서는 다른 두 치환시료에 비해 크게 감소하게 되는 현상으로서 해석 할 수 있었다. 불소이온의 치환에 따른 산소량 증가에 관련한 연구는 현재 진행중이며, 그 결과는 다른 논문을 통하여 곧 보고될 것이다.

Fig. 7은 $\text{Li/Li}_{1-x}\text{FeO}_{2-y}\text{F}_y\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ ($\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Fe}) = 0.8$) 및 $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_{2-y}\text{F}_y\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ ($\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Fe}) = 0.8, 0.05 \leq y \leq 0.15$) 셀의 50 사이클 동안 충·방전을 수행한 용량 그래프이며, 50 사이클 진행 후 각 셀들의 충·방전 효율은 99% 이상의 값을 나타내었다. 특히, $\text{Li/Li}_{1-x}\text{FeO}_{2-y}\text{F}_y\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ 셀의 경우 186 mAh/g 의 높은 초기 용량을 나타냄과 동시에 50 사이클 후에도 176 mAh/g 의 높은 방전용량을 유지하였다. 셀의 사이클 용량 보존율은 94.7% 였다. 이로부터 망간의 성분비를 80% 까지 증가시킨 $\text{Li/Li}_{1-x}\text{FeO}_2\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ 셀의 경우, 저 망간성분비의 시료에 비해 방전용량 및 가역성 향상 측면에서 매우 우수한 전지특성을 나타냄을 알 수 있었다. 불소이온을 치환시킨 각 시료의 경우, 앞서 기술하였던

바와 같이 불소양 증가로 인한 초기 방전용량 증가를 나타내었으며, 50 사이클 후 초기 방전 용량에 대한 용량 보존율은 각각 93.7% ($y = 0.05$), 96.8% ($y = 0.1$), 85.2% ($y = 0.15$) 이었다. 불소를 치환시킨 시료의 경우, 초기용량과 가역성을 고려하였을 때 치환량이 0.1인 경우 가장 우수한 전지특성을 나타내었으며 용량보존율 측면에서는 $\text{Li/Li}_{1-x}\text{FeO}_2\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ 셀의 경우(94.7 %)보다 우수한 특성을 보임을 확인하였다. 여기서 주목할 부분은 불소 치환이 0.15인 시료의 경우, $y = 0.05$ 와 $y = 0.1$ 을 치환시킨 시료보다 초기 방전 용량은 다소 높았으나, 50 사이클 후의 가역성은 급격히 감소하였다는 점이다. 이는 앞서의 XRD 결과 및 SEM 결과에서 확인한 이유들($2\theta = 38^\circ$, $2\theta = 44^\circ$ 부근에서 발생한 LiF 불순물 피크 및 급격한 입자형상 변화)이 0.15의 높은 불소 치환 시료가 낮은 성분의 불소 치환 시료들(0.05, 0.1)과 다른 거동을 보이는 이유에 대한 충분한 설명이 될 수 있을 것으로 결론지었다.

4. 결 론

고상법을 이용하여 리튬 2차 전지용 $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_2\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ ($\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Fe}) = 0.8$) 및 $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_{2-y}\text{F}_y\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ ($\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Fe}) = 0.8$, $0.05 \leq y \leq 0.15$) 양극 활물질을 합성하여 분말 및 전기화학적 특성을 고찰하였다. 기존의 50% Mn 성분을 가지는 $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_2\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ 시스템의 전기 화학적 특성을 개선시키기 위하여 Mn의 성분을 80%까지 증가시키고 더불어 산소자리에 불소를 치환시키는 방법을 통하여 불소가 원시료에 미치는 영향을 고찰하였다. 불소 치환 시료중 $\text{Li/Li}_{1-x}\text{FeO}_{1.9}\text{F}_{0.1}\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ 의 충방전 테스트 결과 163 mAh/g의 높은 초기용량과 더불어 50 사이클 후에도 95%의 높은 가역 특성을 나타내어 가장 우수한 전지 특성을 보였다. 하지만 불소이온의 치환량이 일정량($y > 0.1$) 넘는 경우에는 산소 자리에 불소이온이 완벽하게 치환되지 못하고, 불순물로 다수 존재함으로써 전지의 가역특성을 현저하게 저하시키는 것을 확인하였다. 특히, 상기 시료의 경우 초기용량 증가와 가역성 향상이라는 두 가지 목표를 모두 만족시키지는 못했지만 산소자리에 불소이온을 치환함에 따라 전기화학적 특성이 다양하게 변화될 수 있으며, 그 치환량 역시 전지 특성 향상에 매우 중요한 변수가 될 수 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2005년 교육인적자원부의 재원으로 한국학술진흥재단 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2005-003-D00075)

참고문헌

1. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, "Li_xCoO₂ ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density", Mater. Res. Bull., **15**, 783 (1980).
2. J. N. Reimers, and J.R. Dahn, "Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li_xCoO₂", J. Electrochem. Soc., **139**, 2091, 62 (1992).
3. Tsutomu Ohzuku, Atsushi Ueda, Masatoshi Nagayama, Yasunobu Iwakoshi, and Hideki Komori, "Comparative study of LiCoO₂, LiNi_{1/2}Co_{1/2}O₂ and LiNiO₂ for 4 volt secondary lithium cells", Electrochimica Acta, **38**, 1159 (1993).
4. G. G. Amatucci, J.M. Tarascon, and L.C. Klein "Cobalt dissolution in LiCoO₂-based non-aqueous rechargeable batteries", Solid state Ionics, **83**, 167 (1996).
5. J. C. Anderson and M. Schieber, "Order-disorder transitions in heat-treated rock-salt Lithium Ferrite" J. Phys. Chem. Solids, **25**, 961 (1962).
6. Y. Sakurai, H. Arai, and J. Yamaki, "Preparation of electrochemically active α -LiFeO₂ at low temperature", Solid State Ionics, **113-115**, 29 (1998).
7. C. Barriga, V. Barron, R. Gancedo, M. Gracia, J. Morales, J.L. Tirado and J. Torrent, "Lithium ferrite formation by precipitation from Fe(III) solutions", Solid State Chem., **77**, 132 (1988).
8. J. C. Anderson, S. K. Dey, and V. Halpen, "The magnetic susceptibilities of LiFeO₂", J. Phys. Chem. solids, **26**, 1555 (1965).
9. R. Kanno, T. Shirane, Y. Kawamoto, Y. Takeda, M. Takano, M. Ohashi, and Y. Yamaguchi, "Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties of a New Lithium Iron Oxide, LiFeO₂, with a Corrugated Layer Structure", J. Electrochem. Soc., **143**, 2435 (1996).
10. Y. Sakurai, H. Arai, S. Okada, and J. Yamaki, "Low temperature synthesis and electrochemical characteristics of LiFeO₂ cathodes", J. Power Sources, **68**, 711 (1997).
11. Y. S. Lee, C. S. Yoon, Y. K. Sun, K. Kobayakawa, and Y. Sato, "Synthesis of nano-crystalline LiFeO₂ material with advanced battery performance", Electrochem. commun., **4**, 727 (2002).
12. T. Matsumura, R. Kanno, Y. Inaba, Y. Kawamoto, and M. Takano, "Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties of a New Cathode Material, LiFeO₂, with a Tunnel Structure", J. Electrochem. Soc., **149**, 1509 (2002).
13. Y. S. Lee, S. Sato, Y. K. Sun, K. Kobayakawa, and Y. Sato, "Preparation of Mn-substituted LiFeO₂: A solid solution of LiFeO₂ and Li_xMnO₂", Electrochem. Commun., **5**, 359 (2003).
14. G. J. Park, Y. S. Lee, K. S. Nahm, and Y. Sato, "Synthesis and Electrochemical Properties of Li_{1-x}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O₂-Li_xMnO₂ ($\text{Mn}/(\text{Fe} + \text{Ni} + \text{Mn}) = 0.8$) Material", J. Power Sources in Press.
15. Y.-J. Kang, J.-H. Kim and Y.-K. Sun, "Structural and electrochemical study of Li-Al-Mn-O-F spinel material for lithium secondary batteries", J. Power Sources, **146**, 237 (2005).
16. Yun-Sung Lee, Sung-Jun Cho, and Masaki Yoshio, "Preparation and Electrochemical Properties of Li_{1.1}Mn₂O_{3.9}F_{0.1} Material for Lithium Secondary Battery", Korean Journal of Chemical Engineering, **23**(4), 566 (2006).
17. G. G. Amatucci, N. Pereira, T. Zheng, and J.M. Tarascon, "Failure Mechanism and Improvement of the Elevated Temperature Cycling of LiMn₂O₄ Compounds Through the Use of the LiAl_xMn_{2-x}O_{4-z}F_z Solid Solution", J. Electrochem. Soc., **148**, A171 (2001).

1. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, "Li_xCoO₂ ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high