

**Temperature & Electron Microscopy Characterizations of O2 Structure
LiMnO₂ Cathodes for Rechargeable Lithium Batteries**

이차 전지용 O₂구조 LiMnO₂ 음극재료의 온도특성 및 전자현미경 연구

윤석구* · 이일한 · 윤종승 · 김창경

한양대학교 재료공학부

1. 서론

리튬망간 산화물은 다양한 공간군, 즉 Pmnm, C2m, $\bar{R}3m$ (O₃구조)형태의 LiMnO₂ 및 비정질 형태로 존재하고 있으며¹⁾, 이러한 구조를 가지는 LiMnO₂는 열역학적으로 불안정한 상태이기 때문에 충·방전시 Jahn-Teller distortion을 일으켜 안정한 스피넬 상 LiMn₂O₄(Fd3m)으로 상전이가 발생하여 셀 특성이 급격히 떨어진다는 단점을 안고 있다.

최근 Paulsen등²⁾에 의해 이온교환법으로 제조된 O₂구조 LiMnO₂(P₆3mc)는 ABCABC 배열인 스피넬 구조와는 다른 ABBA의 oxygen stacking을 가진다. 따라서 스피넬 상으로의 변화는 모든 Mn-O 결합과괴에 의한 산소격자의 재배열이 일어나야 하므로 충·방전에 따른 O₂→O₃ 구조 변화는 없을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 O₂구조를 가지는 리튬망간 산화물을 이온교환법으로 합성하여, 열처리 온도에 따른 특성과 전자현미경을 이용하여 구조변화 및 셀특성 변화를 관찰하였다.

2. 실험방법

O₂ 구조의 LiMnO₂ 양극재료는 이온교환법에 의해 합성되었다. 이온교환을 위한 출발 물질인 층상구조는 Mn₂O₃(99%, Aldrich), LiCO₃(99%, Kanto), Na₂CO₃(99%, Aldrich)를 사용하였다. 각 분말을 적정 몰비로 혼합하여 유발에 충분히 혼합 및 분쇄하였으며, 제조된 분말은 도가니에 넣고 대기 중에서 800℃에서 2일 동안 가열하여 액체질소에 급랭시켰다. 급냉 후, 분말을 분쇄하여 다시 800℃에서 1일 동안 가열한 후 액체질소에 급랭시켰다. 이렇게 얻어진 출발물질인 Na₂/₃[Li_{1/6}Mn_{5/6}]O₂ 분말은 hexan에 5M

의 리튬 브롬화물을 녹인 용액에 첨가되어 150℃에서 10h동안 가열되었다. 최종적으로, 분말을 얻기 위해 에탄올과 증류수 그리고 메탄올을 이용하여 세척작업을 하였으며, 마지막으로 100℃에서 건조하여 얻었다.

3. 결과요약

이온 교환법으로 합성된 분말의 XRD 패턴 분석이 Fig 1에 나타나있으며, Paulsen 등²⁾이 보고한 것처럼 전형적인 O2구조 LiMnO₂(P6₃mc)임이 확인되었다. ICP(Ion Coupled Plasma)결과 Na⁺이온이 0.067wt%로 분석되었는데, 이것은 Na⁺이온이 층상 구조의 interslab 공간 내에 trap되었거나, 나트륨 망간 산화물이 불순물로서 존재하는 것으로 추정하였다. 또한, TEM(Transmission Electron Microscopy) 분석결과 합성된 분말 내에 stacking faults가 상당히 포함되어 있었으며, c 축을 따라 불규칙적으로 분포되어 있었다.

열안정성은 DTA에 의해 연구되었으며, 300℃ 부근에서 불안정한 상으로 변하는 것이 관찰되었으며, 800℃ 이상에서 완전 분해됨이 확인되었다.

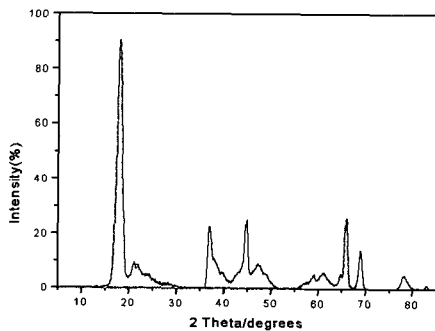


Fig 1. XRD patterns for $\text{Li}_{2/3}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ obtained from $\text{Na}_{2/3}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ (P2)

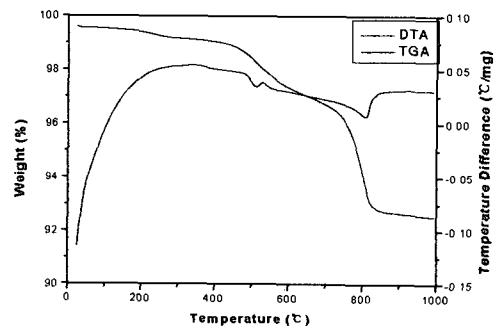


Fig 2. Differential thermal analysis of $\text{Li}_{2/3}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ between 20 and 1000℃

참고문헌

- 1) A. Yamada, M. Tanaka, K. Tanaka, K. Sekai, *J. Power Sources*, 81-82(1999) 73-78.
- 2) J. M. Paulsen, C. L. Thomas, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 146(1999) 3560-3565