

층상구조 망간산화물에서의 구조적 안정도와 결정성과의 관계

황 성 주*

건국대학교 자연과학대학 응용화학과 및 광 마이크로파산화물 박막소자 연구센터
(2003. 12. 3 접수)

Relationship between Structural Stability and Crystallinity in Layered Manganese Oxide

Seong-Ju Hwang*

Department of Applied Chemistry, Center for Optoelectronic and Microwave Devices,
College of Natural Sciences, Konkuk University Chungju Campus, Chungju, Chungbuk 380-701, Korea
(Received December 3, 2003)

요 약. 층상구조를 갖는 망간산화물에서 결정성과 구조적 안정도 간의 관계에 대해 조사하였다. 좋은 결정성을 갖는 망간산화물은 고상합성법-이온교환법을 이용하여 합성하였으며, 나노결정 망간산화물은 실온에서의 *Chimie-Douce* 반응을 통해 얻어졌다. 마이크로 라만 분광과 X선 흡수분광 결과는 결정성에 상관없이 이들 화합물에 존재하는 망간이온이 공통적으로 층상구조의 팔면체 자리에 안정화되어 있음을 보여준다. 미분전하용량 분석 결과는 나노결정 화합물의 층상구조가 전기화학적 충방전 과정 동안 안정하다는 사실을 보여주며, 이외는 대조적으로 좋은 결정성을 갖는 층상구조 화합물의 경우 현저한 구조변화를 겪는다는 사실을 보여준다. 마이크로 라만 분광 결과는 이러한 구조전이가 층상 구조로부터 스핀넬 타입 구조로의 변화에 해당함을 보여준다. 위 실험 결과로부터 나노결정성이 층상구조의 안정도를 향상시킨다는 결론을 얻을 수 있었다.

주제어: 결정성, 구조적 안정도, 나노결정, 미분전하용량 분석, 구조전이

ABSTRACT. The effect of crystallinity on the structural stability of layered manganese oxide has been systematically investigated. While well-crystalline manganate was prepared by solid-state reaction-ion exchange method, nanocrystalline one was obtained by *Chimie-Douce* reaction at room temperature. According to micro-Raman and Mn K-edge X-ray absorption spectroscopic results, manganese ions in both the manganese oxides are stabilized in the octahedral sites of the layered lattice consisting of edge-shared MnO_6 octahedra. The differential potential plot clarifies that the layered structure of nanocrystalline material is well maintained during electrochemical cycling, in contrast to the well-crystalline homologue. From the micro-Raman results, it was found that delithiation-relithiation process for well-crystalline material gives rise to the structural transition from layered to spinel-type structure. On the basis of the present experimental findings, it can be concluded that nanocrystalline nature plays an important role in enhancing the structural stability of layered manganese oxides.

Keywords: Crystallinity, Structural Stability, Nanocrystal, Differential Potential Plot, Structural Transition

서 론

최근 망간산화물은 망간의 경제성, 환경친화성, 풍부한 부존량 등으로 인해 기존의 LiCoO_2 화합물을 대체할 새로운 리튬 이차전지용 양극물질로서 각광을 받고

있다.¹ 이러한 이유로 다양한 구조를 갖는 여러 가지 망간산화물에 대한 폭넓은 연구가 수행되어 오고 있다. 그러나, 이제까지 알려진 대부분의 망간 산화물들이 전기화학적 충방전 과정을 거치며 전하용량의 감소를 겪는다고 알려져 있으며, 이러한 현상은 구조 전이와 연

관 있는 것으로 생각되어 졌다.^{2,3} 이러한 구조전이 현상은 고온에서의 열처리과정을 통해 합성된 좋은 결정성을 지닌 전극물질에서 공통적으로 관찰된다. 최근 저온에서 합성한 나노결정 전이금속산화물이 새로운 양극물질로서 각광을 받고 있다.^{4,6} 이들 화합물은 고온에서의 열처리과정을 거치지 않기 때문에 장거리 구조질서가 없으며 이로 인해 충방전시 현격한 구조변화가 일어나지 않는 장점이 있다. 또한, 이러한 나노결정 화합물은 최초의 전기화학반응이 리튬 삽입에 해당하는 방전과정으로 시작되는 경우, 좋은 결정성을 갖는 화합물의 경우에 비해 뛰어난 성능을 보임이 알려져 있다.⁷ 이는 전자구조의 측면에서 나노결정 표면에 존재하는 구조 결함에 해당하는 부밴드(sub-band)가 밴드갭 내에 존재하며 리튬이온 삽입시 전극으로 흘러 들어오는 전자가 이러한 부밴드를 먼저 채움으로서 용이하게 리튬 삽입반응이 진행되는 것으로 해석할 수 있었다.⁸ 이러한 이유로 인해 최근 들어 여러 가지 새로운 나노결정 화합물을 합성하고 이들의 전극 응용성을 조사하고자 하는 연구가 수행되고 있다.

본 연구에서는 기존의 스핀넬 LiMn_2O_4 화합물에 비해 약 2배 가량의 큰 이론 전하용량을 갖는 층상 망간산화물에 대한 연구를 수행하였다.⁹ 특히, 이러한 층상 화합물에서의 구조적 안정성과 결정질서도 간의 관계를 연구하기 위하여 두 가지 종류의 층상 망간산화물을 합성하고 이들의 전기화학 성질 및 화학결합 특성에 대해 조사하였다. 특히, 저온에서 합성한 나노결정 화합물은 낮은 결정성으로 인해 X선 회절 피크를 보이지 않아 기존의 X선 회절법(XRD)으로는 이 화합물에 대한 구조정보를 얻을 수 없었다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 국부구조를 잘 반영하는 마이크로 라만 분광과 X선 흡수분광(XAS) 분석 실험을 수행하여 망간산화물의 구조를 조사하였다. 이와 더불어, 전기화학적 충방전 과정에 의해 유발되는 구조변화를 미분 전하용량도표(differential capacity plot)를 분석하여 연구하였다.

실 험

층상구조를 갖는 망간산화물은 출발물질인 Na_2CO_3 와 Mn_2O_3 를 혼합하여 725 °C에서 열처리를 함으로서 $\alpha\text{-NaMnO}_2$ 전구체를 합성하고 이를 과량의 LiBr 와 이온교환함으로써 합성되었다.⁹ 한편, 나노결정 망간산화물은 $\text{NaMnO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 수용액을 실온에서 1.5배 과량의 LiI 와 반응함으로써 얻어졌다. 이들 화합물에 대한 리튬탈착과 재삽입반응은 과량의 염산용액과 1.6 M *n*-BuLi hexan 용액에 이틀동안 반응함으로써 화학적인 방법을 통해 수행되었다.

얻어진 화합물의 결정구조를 조사하기 위하여 분말 XRD 분석을 수행하였다. 이들의 화학조성은 원자흡광 분석(AA), 유도플라즈마분석(ICP), 그리고 EPMA 분석을 수행하여 결정하였다. 이와 더불어 나노결정 시료에 대한 열중량분석(TGA)을 통해 이 시료가 망간 한 원자당 약 0.2 몰의 물을 함유하고 있다는 사실을 밝혀낼 수 있었다. 이들 수분은 150 °C 이전에서 제거될 수 있었으며 따라서 이들은 결정에 존재하는 물분자가 아닌 시료 표면에 흡착된 물분자라는 것을 알 수 있었다. 이들 수분을 제거한 후에도 나노결정성이 유지됨을 XRD 분석을 통해 확인할 수 있었다. Table 1에 정리되어 있듯이, 이들 두 가지 망간산화물 시료가 서로 다른 합성법으로 인해 약간의 차이가 있으나 대략 AMnO_2 (A=알칼리금속, Li, Na)로 표현될 수 있는 유사한 조성을 지님을 알 수 있다. 특히, 나노결정 시료의 경우, 리튬 삽입반응 후 망간 1몰당 약 2몰에 가까운 리튬이 삽입된다는 사실을 알 수 있었다. 이로부터 나노결정 시료가 리튬 삽입에 대해 커다란 용량을 갖는다는 사실을 알 수 있었다. 이들 화합물의 전기화학 성질을 $\text{Li}/\text{IM LiPF}_6$ in EC:DMC(50:50 v/v)/양극물질의 형태로 반전지(half cell)를 구성하여 정전류 모드로 측정하였다. 각 시료의 충방전 특성에 따라 좋은 결정성 시료의 경우 2.3-4.3 V(vs Li^+/Li)와 나노결정 시료의 경우 1.5-4.3 V(vs Li^+/Li) 사이의 전위 범위에서 측정을 수행하였다.

Table 1. Lattice parameters and chemical formulas of layered manganese oxides and their derivatives

Sample	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	β (°)	Crystal symmetry	Chemical formula
Well-crystalline manganate	5.443	2.810	5.392	116.012	monoclinic	$\text{Li}_{1.02}\text{MnO}_2$
<i>n</i> -BuLi-treated well-crystalline manganate	8.234	-	-	-	cubic	$\text{Li}_{0.36}\text{H}_{0.25}\text{MnO}_2$
Nanocrystalline manganate	-	-	-	-	-	$\text{Li}_{0.52}\text{Na}_{0.62}\text{MnO}_{2.6}\text{I}_{0.07}$
<i>n</i> -BuLi-treated nanocrystalline manganate	-	-	-	-	-	$\text{Li}_{2.48}\text{Na}_{0.79}\text{MnO}_{2.6}\text{I}_{0.08}$

마이크로 라만 분석은 분해능이 $1 \mu\text{m}^2$ 인 광학현미경이 장착된 Dilor-Omars사 라만 분광기로 수행하였다. Ar 레이저로부터의 514.5 nm 파장의 빛을 이용하여 실험하였으며 모든 스펙트럼은 시편이나 분말 형태의 시료로부터 역산란(backscattering) 모드로 측정되었다. 측정 시 유발될 수도 있는 시료의 변화를 막기 위하여 레이저의 에너지는 5 mW 이하로 조절하였다. XAS 실험은 일본 쓰꾸바시 소재의 포톤 팩토리(Photon Factory)내의 7C 빔라인에서 수행되었다. 모든 측정데이터는 투과모드로 기체 이온화 챔버를 이용하여 실온에서 측정되었다. 얻어진 XANES(X-ray absorption near edge structure) 스펙트럼의 에너지는 표준물질인 망간 금속을 반복하여 측정함으로써 표준화(calibration) 하였다.

결과 및 고찰

좋은 결정성을 지니는 망간 산화물과 나노결정성의 망간 산화물, 그리고 이들의 리튬 탈착-재삽입 또는 리튬 삽입 시료에 대한 분말 XRD 패턴이 Fig. 1에 제시되어 있다.¹⁰ 좋은 결정성을 지니는 망간산화물은 이전에 보고된 바 있는 단사정계(monoclinic) LiMnO_2 와 잘 일치하는 패턴을 보이며,⁹ 이들의 격자상수는 $a=$

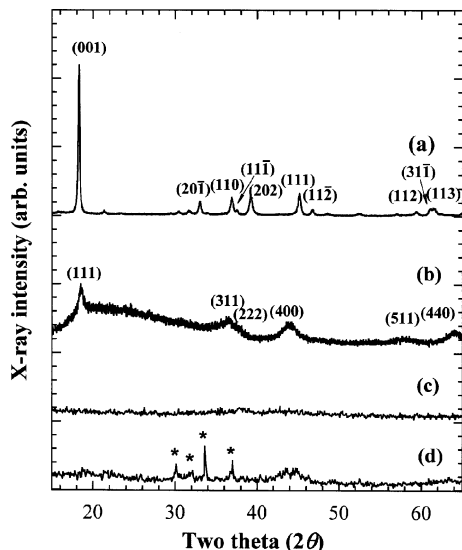


Fig. 1. XRD patterns of (a) well-crystalline LiMnO_2 and (b) its derivative after chemical delithiation-relithiation, and (c) nanocrystalline manganate and (d) its derivative after chemical lithiation. The asterisk symbols in (d) denote the peaks originating from $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

5.443 \AA , $b=2.810 \text{ \AA}$, $c=5.392 \text{ \AA}$, $\beta=116.012^\circ$ 로 결정되었다(Table 1). 그러나, 이 화합물에 대한 화학적인 산 처리와 $n\text{-BuLi}$ 반응을 통하여 리튬 탈착과 재삽입을 시킨 화합물은 출발 물질인 LiMnO_2 와 달리 그 결정성이 현저히 감소하여 매우 넓은 형태의 XRD 피크를 보인다. 이러한 결정성의 감소는 층상구조 망간산화물에서 층간 리튬이온의 제거로 인한 구조변화에 기인하는 것으로 여러가지 형태의 구조가 혼재된 상태가 되기 때문이다.² 따라서, Fig. 1에 주어진 분말 XRD 패턴만으로는 그 정확한 구조를 결정하기 힘들다.¹¹ 한편, 실온에서의 반응을 통해 합성한 나노결정 시료의 경우에는 장거리 구조질서의 결여로 인해 어떠한 XRD 피크도 관찰할 수 없었으며, 따라서 구조 정보를 전혀 얻을 수가 없었다. 실제로 이전의 전자현미경 연구로부터 위의 합성조건에서 얻어진 나노결정시료가 약 100 nm 미만의 입자크기를 갖는다는 사실이 보고되어져 있다.⁴ 이러한 나노결정 시료에 $n\text{-BuLi}$ 를 반응하여 합성한 리튬삽입 시료의 경우에도 나노결정내에 존재하는 미량의 물로 인하여 생성된 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 에 의한 작은 피크를 제외하면 잘 발달된 XRD 피크를 관찰할 수 없었다. 이 경우 역시 구조정보를 얻을 수 없었으나 리튬 삽입 후에도 나노 결정성이 잘 유지된다는 사실은 확인할 수 있었다.

위에서 언급한 바와 같이 나노결정 시료의 경우 XRD 분석으로부터 피크를 관찰할 수는 없지만 이는 이 화합물의 구조가 완전히 무질서하다는 의미라기 보다 구조질서 단위가 회절을 일으키기에는 너무 작다는 것의 의미이다. 실제로 최근에 수행한 원자쌍 분포함수(pair distribution function: PDF) 분석 결과는 나노결정 화합물의 경우 약 14 Å 정도의 결합거리까지만 PDF 피크가 관찰되고 그 이상의 결합거리에서는 피크가 소멸하는 것으로 보아 이 화합물이 14 Å 내외의 작은 구조질서 단위를 가지고 있다는 사실을 확인할 수 있었다. 따라서, 이 화합물의 경우, 제한된 구조질서 거리 때문에 잘 발달된 XRD 피크가 관찰되지 않는 것으로 이해할 수 있었다. 실제로 PDF 분석을 위해 수행한 방사광 가속기로부터의 작은 파장의 X선($\lambda=0.1534 \text{ \AA}$)을 이용한 XRD 실험으로부터 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.542 \text{ \AA}$)를 이용한 실험과는 달리 몇몇의 매우 넓은 피크를 관찰할 수 있었다. 이는 Scherrer식($t=\lambda/B\cos\theta$)으로부터 일정한 결정 크기(t)를 갖는 시료에서 회절피크의 폭(B)은 파장(λ)에 비례하기 때문으로 이 화합물이 갖는 구조질서 길이의 크기가 $\text{Cu K}\alpha$ 선을 이용한 회절실험을 통해서서는 회절피크

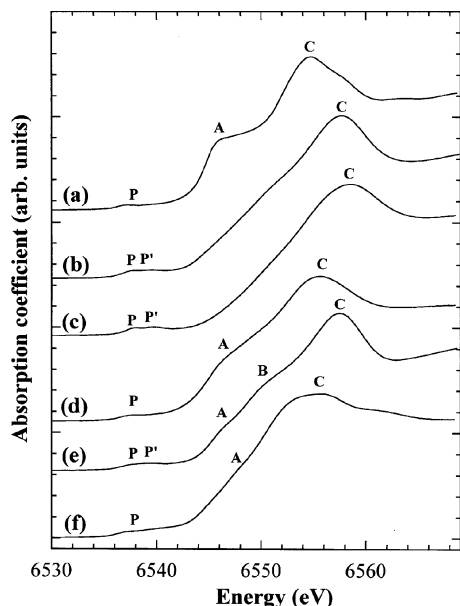


Fig. 2. Mn K-edge XANES spectra for (a) well-crystalline LiMnO_2 and (b) its derivative after chemical delithiation-relithiation, and (c) nanocrystalline manganate and (d) its derivative after chemical lithiation, in comparison with those of (e) cubic spinel LiMn_2O_4 and (f) Mn_2O_3 .

를 관찰할 수 없을 정도로 작다는 사실을 확인해 준다. 이에 비해 좋은 결정성을 갖는 시료의 경우 조사한 수십 Å 이상의 영역에서도 잘 발달된 PDF 스펙트럼을 관찰할 수 있었으며 이 화합물의 좋은 결정성을 다시 한번 확인할 수 있었다. 현재 정량적인 PDF 분석이 수행 중이며 추후 발표될 예정이다. 이러한 PDF 결과를 바탕으로 나노결정의 국부구조를 조사하기 위하여 장거리 구조질서를 필요치 않는 XAS와 마이크로 라만 분광분석법을 이용하였다. 좋은 결정성을 갖는 층상구조 LiMnO_2 와 나노결정 망간산화물, 그리고 이들의 리튬탈착·재삽입 또는 리튬삽입 화합물에 대한 Mn K 흡수단 XANES 스펙트럼을 표준물질인 입방정계 스핀넬(cubic spinel) LiMn_2O_4 와 Mn_2O_3 의 그것과 비교하여 Fig. 2에 도시하였다. 모든 시료는 흡수단 이전의 영역에서 1s 오비탈에서 3d 오비탈로의 전이에 해당하는 피크 P와 P'을 보이는데 이들 피크의 세기는 공통적으로 작다.⁷ 이 전이가 이중격자 전이규칙(dipolar selection rule)에 의해 허용되지 않는 전이이기 때문에 d-p 오비탈 간의 혼합이 일어날 수 있는 반전중심이 없는 사면체 경우가 아니면 피크의 세기가 작다는 사실이 알려져

있다. 따라서 Fig. 2의 모든 시료에서 망간이온이 반전 중심을 갖는 팔면체자리에 안정화 되어 있다는 사실을 알 수 있다. 또한 이전의 연구로부터 망간이온이 +3가 산화상태를 갖는 경우는 하나의 피크 P를 보이며 평균 망간의 산화상태가 +3가 이상인 경우에는 두개의 피크 P와 P'를 보인다는 사실이 알려져 있다.⁷ 실제로 Fig. 2에서 관찰되는 피크의 개수는 사용된 표준물질의 망간 산화상태나 리튬 삽입이나 탈착 반응으로 인해 유도될 것으로 예상되는 층상구조 화합물에서의 망간 평균 산화상태의 변화와 잘 일치한다. 흡수단 영역에서 모든 시료는 1s 오비탈에서 비어있는 4p 오비탈로의 허용전이에 해당하는 몇 가지 피크들을 보인다. 이들 중에서 피크 A는 z축 방향으로의 금속-리간드 전하이동(metal-ligand charge transfer)을 포함하는 $1s \rightarrow 4p_z$ 전이에 해당하며 망간주위의 국부구조가 정방정계 변형(tetragonal distortion)의 존재로 인해 망간 이온과 축방향 산소(axial oxygen) 간의 거리가 증가하면 전하이동이 용이해 짐에 따라 피크의 세기가 증가하게 된다.² 따라서, 이 피크의 세기로부터 망간주위의 구조 변형에 대한 정보를 얻을 수 있다. Fig. 2에 나타나 있듯이 좋은 결정성의 LiMnO_2 화합물에서는 피크 A가 커다란 세기로 관찰되며 이로부터 이 화합물 내 망간이온 주위의 국부구조가 정방정계 변형이 있는 팔면체 구조에 해당한다는 사실을 알 수 있다. 이에 비해 리튬 탈착·재삽입시 이 피크의 현저한 감소가 관찰됨으로서 망간이온 주위의 국부구조가 변화하였음을 알 수 있다. 한편, 나노 입자의 경우에는 피크 A가 관찰되지 않는 점으로부터 망간의 국부 구조에 정방정계 변형이 없다는 것을 알 수 있다. 이러한 나노입자 시료에 리튬이온을 삽입하여 망간을 환원시킨 경우에는 뚜렷한 세기의 피크 A가 관찰되나 LiMnO_2 의 그것에 비하면 피크의 세기가 현저히 작다. 이는 나노결정의 경우 리튬삽입 시 유발되는 망간이온 주위의 변형이 작으며 따라서 좋은 결정성의 화합물에 비해 더 큰 구조적 안정도를 갖는다는 사실을 보여준다. Fig. 2에서 보여지듯이 또 다른 흡수단 영역 피크 C가 모든 시료에 대해 관찰되는데 이 피크의 세기는 망간 산화물에서 모서리공유 MnO_6 팔면체와 꼭지점 MnO_6 팔면체의 존재 비에 비례한다는 사실이 알려져 있다.¹² 실제로 모서리공유 MnO_6 팔면체만으로 이루어진 층상 구조 LiMnO_2 와 스핀넬 구조 LiMn_2O_4 화합물의 경우 공통적으로 큰 세기의 피크 C를 관찰할 수 있었다. 나노입자 화합물의 경우에서도

큰 피크 C가 관찰되며 이로부터 이 화합물도 모서리공유 MnO_6 팔면체로 이루어진 구조를 지닌다는 사실을 알 수 있었다. 그러나, 앞서 언급한 바와 같이 층상구조와 스핀넬 구조가 공통적으로 모서리공유 MnO_6 팔면체로만 이루어져 있기 때문에 보다 자세한 구조 정보를 얻기 위하여 마이크로 라만 분광 분석을 수행하였다.

LiMnO_2 화합물과 나노 결정 망간 산화물과 이들의 리튬탈착·재삽입, 리튬 삽입 시료에 대한 라만 스펙트럼을 표준물질인 능면정계(rhombohedral) 층상 LiCoO_2 와 입방정계 스핀넬 LiMn_2O_4 의 스펙트럼과 함께 Fig. 3에 도시하였다. 층상구조 LiMnO_2 화합물의 경우, Factor group 분석으로부터 예측된 바와 같이 라만활성인 $2A_g+B_g$ 모드에 해당하는 세개의 피크가 422, 481, 그리고 603 cm^{-1} 의 위치에서 관찰되었다.¹³ 이에 비해 나노 결정시료의 경우, 490와 630 cm^{-1} 근처에서 매우 폭 넓은 피크가 관찰되었다. 비록 이 화합물의 경우 구조질서도가 좋지 않고 망간이 +3/+4가 혼합산화상태를 가짐으로 전자전도도가 높기 때문에 라만 스펙트럼의 S/N 비가 좋지 않지만, 전체적인 스펙트럼의 양상은 표준물질인 층상구조 LiCoO_2 의 그것과 유사하다.¹⁴ 이리

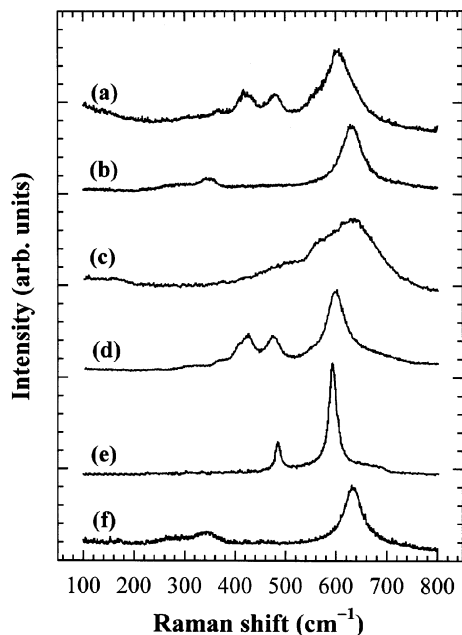


Fig. 3. Micro-Raman spectra of (a) well-crystalline LiMnO_2 and (b) its derivative after chemical delithiation-relithiation, and (c) nanocrystalline manganate and (d) its derivative after chemical lithiation, in comparison with those of (e) rhombohedral layered LiCoO_2 and (f) cubic spinel LiMn_2O_4 .

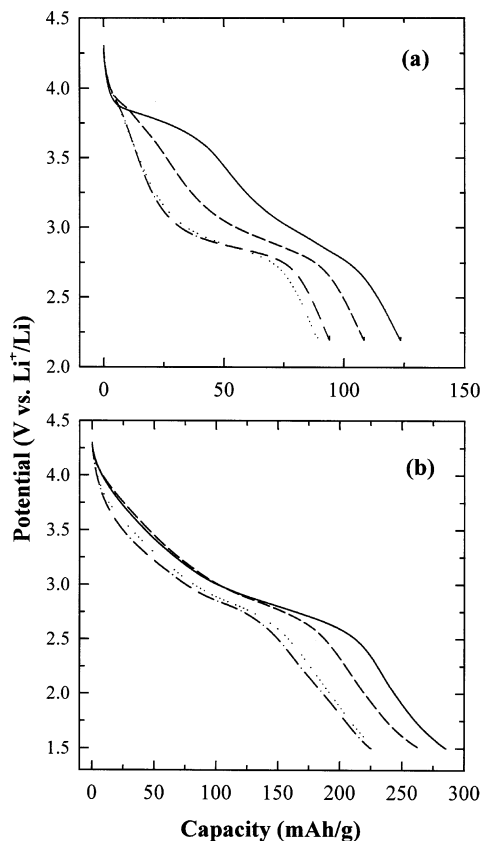


Fig. 4. Discharge potential profiles of (a) well-crystalline LiMnO_2 and (b) nanocrystalline manganate. The solid, dashed, dotted, and dot-dashed lines represent data for the 1st, 2nd, 3rd, and 4th cycles.

한 사실은 망간이 층상구조를 가진다는 것을 의미하며 LiMnO_2 시료와 나노결정 시료 간의 스펙트럼상의 차이는 망간의 산화상태 차이로 인한 정방정계 변형의 존재 유무에 기인하는 것으로 해석되었다. 한편, 리튬이 삽입된 나노결정의 스펙트럼은 단사정계 LiMnO_2 층상구조 화합물의 그것과 매우 유사함이 관찰되었다. 리튬삽입 시료에서의 잘 발달된 피크는 리튬 삽입시 유발되는 망간이온의 환원으로 전기전도도가 감소되기 때문인 것으로 해석할 수 있었다. 이러한 라만 분광결과를 종합하면 나노결정 화합물이 비록 장거리 구조질서는 없으나 국부적으로는 층상구조를 가진다는 결론을 내릴 수 있었다.

두 가지 층상구조 망간산화물의 전기화학 성질을 0.2 mA/cm^2 의 일정한 전류밀도 조건 하에서 리튬삽입·탈착

반응시 전위의 변화를 측정함으로써 조사하였다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 좋은 결정성의 화합물의 경우, 충방전 사이클이 진행됨에 따라 전위 곡선의 모양이 현저히 변화하며 방전 용량도 123 mAh/g에서 4번째 사이클 후 94 mAh/g으로 감소하였다. 이러한 화합물은 초기에는 2.7과 3.6 V에서 평탄한 부분(plateau)을 나타내지만 충방전이 진행됨에 따라 곡선의 모양에 있어 현저한 변화를 보인다. 한편, 나노결정 화합물은 전 범위에 걸쳐 비교적 완만한 전위의 변화양상을 보이는데 이는 서론에서 언급한 바와 같이 구조 결합에 상관있는 밴드갭 내부밴드가 먼저 채워지기 때문인 것으로 해석되었다. 이러한 완만한 전위 곡선은 나노결정 화합물의 특징적인 것으로 이전에 알려진 비정질 MnO_2 의 전위 곡선과도 유사하다.⁵ 나노결정 화합물의 경우도 초기용량 285 mAh/g이 226 mAh/g로 감소함이 관찰되었다. 이러한 결과는 이전에 알려진 비수용매인 아세토니트릴에서 합성한 시료가 보이는 미미한 용량 감소와 차이가 있다.⁴ 그러나, 본 시료가 이전의 경우와는 달리 수용액에서 합성하였다는 사실을 감안하면, 관찰된 용량감소는 시료내 존재하는 소량의 물과 전해질과의 반응으로 인한 HF 생성의 결과로 해석할 수 있었다. Fig. 4에 나타나 있듯이 나노결정 시료는 좋은 결정성 시료에 비해 현저히 큰 용량값을 갖는데 약간 더 넓은 측정 전위범위를 고려해도 더 큰 용량을 가진다는 사실은 명백하다. 이러한 결과는 이전에 보았던 화학분석 결과와도 잘 일치하며 나노결정의 형태가 보다 많은 리튬 이온을 받아들일 수 있다는 사실을 보여준다. 특히, 나노결정 화합물을 보다 큰 전류밀도인 0.5 mA/cm² 하에서 측정할 경우 초기용량인 178 mAh/g이 20사이클 후에도 155 mAh/g로 잘 유지되는 것을 관찰할 수 있었으며 이로부터 나노결정 화합물이 시료내 수분의 존재에도 불구하고 비교적 좋은 반복성(cyclability)을 갖는다는 사실을 확인할 수 있었다.

전기화학반응의 진행에 따른 전기용량 감소의 원인과 구조적인 변화를 연구하기 위하여 미분전하용량 도표를 그려 조사하였다(Fig. 5). 좋은 결정성의 LiMnO_2 화합물의 경우, 사이클이 진행됨에 따라 미분곡선 피크의 현저한 변화가 관찰되었다. 이 도표에서 하나의 피크는 특정한 자리에 안정화 되어 있는 망간 이온종을 나타낸다는 점을 고려하면 미분피크의 현저한 변화는 사이클이 진행됨에 따라 심각한 구조적 변화가 일어나 망간의 결합특성에도 많은 변화가 있었음을 보여준다.

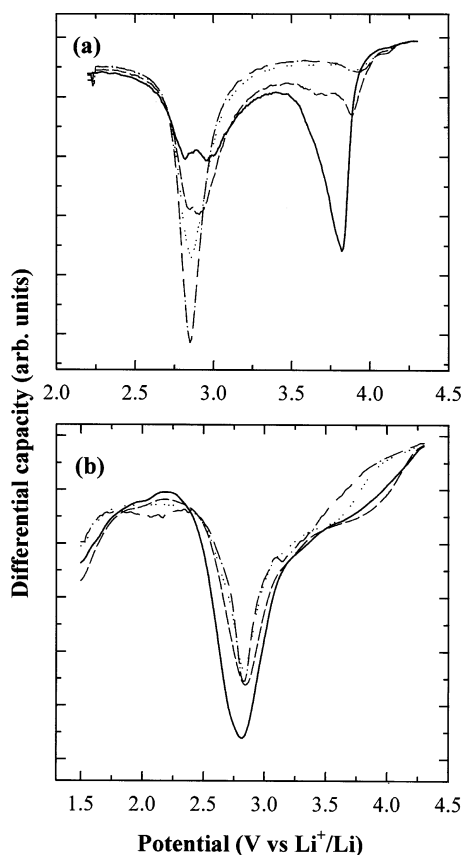


Fig. 5. Differential capacity profiles of (a) well-crystalline LiMnO_2 and (b) nanocrystalline manganate. The solid, dashed, dotted, and dot-dashed lines represent data for the 1st, 2nd, 3rd, and 4th cycles.

실제로 Fig. 2에 제시되어 있는 마이크로 라만 연구결과는 리튬 탈착-재삽입 시료의 스펙트럼이 입방 스핀넬의 그것과 거의 동일하다는 사실을 보여준다. 이로부터 충상 LiMnO_2 의 구조가 리튬 탈착-삽입과정을 통해 스핀넬 타입의 구조로 변화한다고 결론 내릴 수 있었으며 이러한 구조전이가 미분 전하용량 곡선에서의 현저한 피크의 변화를 설명해준다. 이에 비해 나노결정 화합물의 경우에는 충방전 진행시 용량의 변화에 따른 피크세기의 작은 감소 이외에 곡선 모양에 있어 뚜렷한 변화가 관찰되지 않는다. 이로부터 좋은 결정성의 화합물과는 달리 나노결정 화합물의 충상 구조가 전기화학적 충방전시 매우 안정하다는 결론을 내릴 수 있었다. 이러한 결과는 유사한 충상 구조를 갖더라도 나노입자화되어 있는 경우 현저히 큰 구조적 안정도를 지님을 보여

준다. 이와 더불어 본 연구결과는 미분전하용량 분석법이 전기화학적 충방전시 유발되는 구조변화 조사와 전기화학 성질 이해에 있어 매우 유용하다는 사실을 확인해 준다.

결 론

Chimie-Douce 법과 고상반응-이온교환법을 이용하여 서로 다른 결정성을 지니는 층상 망간산화물들을 합성함으로써 결정성과 구조 안정도간의 관계를 조사하였다. 나노결정 화합물의 경우, 장거리 구조질서의 결여로 말미암아 XRD 분석을 통하여서는 어떠한 구조 정보도 얻을 수 없었으나 마이크로 라만 분광 연구로부터 국부적으로는 층상구조를 가짐을 확인하였다. 미분전하용량 분석으로부터 나노결정 층상구조 망간산화물의 경우 전기화학적인 충방전 과정에서 뚜렷한 구조 변화를 보이지 않으며 이에 반해 좋은 결정성의 망간산화물은 심한 구조변화를 겪어 층상구조로부터 스핀넬 구조로의 전이를 보임을 알 수 있었다. 이러한 구조적 안정도의 차이로부터 각 화합물이 보이는 전기화학적 성질의 차이를 효과적으로 설명할 수 있었다. 이러한 결과는 본 연구에서 사용된 미분전하용량 분석법이 전기화학적 충방전시 유발되는 구조변화를 잘 반영하는 유용한 분석법이라는 사실을 보여준다. 이와 더불어 본 실험결과로부터 나노결정화를 통해 구조적 안정성이 뛰어나고 좋은 반복성을 지니는 새로운 리튬이온 이차전지용 전극물질을 개발할 수 있을 가능성을 제시할 수 있었다.

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(grant No. R08-2003-000-10409-0) 지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

인 용 문 헌

1. Thackeray, M. M. *Prog. Solid State Chem.* **1997**, 25, 1.
2. Hwang, S. J.; Park, H. S.; Choy, J. H.; Campet, G. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1818.
3. Gummow, R. J.; Liles, D. C.; Goodenough, J. B. *Mater. Res. Bull.* **1993**, 28, 1249.
4. (a) Kim, J.; Manthiram, A. *Nature* **1997**, 390, 265. (b) Manthiram, A.; Kim, J. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2895. (c) Kim, J.; Manthiram, A. *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, 2, 55.
5. Xu, J. J.; Kinser, A. J.; Owens, B. B.; Smyrl, W. H. *Electrochem. Solid-State Lett.* **1998**, 1, 1.
6. Leroux, F.; Nazar, L. F. *Solid State Ionics* **1997**, 100, 103.
7. Treuil, N.; Labrugère, C.; Menetrier, M.; Portier, J.; Campet, G.; Deshayes, A.; Frison, J. C.; Hwang, S. J.; Song, S. W.; Choy, J. H. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 2100.
8. Kwon, C. W.; Campet, G.; Portier, J.; Poquet, A.; Fournes, L.; Labrugère, C.; Jousseau, B.; Toupance, T.; Choy, J. H.; Subramanian, M. A. *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, 3, 211.
9. Armstrong, A. R.; Bruce, P. G. *Nature* **1996**, 381, 499.
10. 나노결정 시료의 경우 3.6 V 정도의 OCV를 갖기 때문에 4.3 V까지 충전을 한 후 방전을 함으로서 실험을 수행하였다. 첫번째 충전시 전하용량이 ~110 mAh/g 정도로 전체 방전용량에 비해 현저히 작기 때문에 이 화합물의 전하용량은 초기 합성시에 시료내 존재하는 리튬에 의한 것이라기 보다 방전시 음극으로부터의 리튬에 의한 것이다. 따라서, 나노결정 시료에 대해서는 주로 리튬 삽입 반응 전후의 구조변화에 대해 연구하였다.
11. 마이크로 라만 결과를 바탕으로 XRD 패턴을 스핀넬 구조로 해석함으로써 격자정수를 구할 수 있었다(Table 1).
12. Manceau, A.; Gorshkov, A. I.; Drits, V. A. *Am. Miner.* **1992**, 77, 1133.
13. Hwang, S. J.; Park, H. S.; Choy, J. H.; Campet, G.; Portier, J.; Kwon, C. W.; Etourneau, J. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, 4, A123.
14. Inaba, M.; Iriyama, Y.; Ogumi, Z.; Todzuka, Y.; Tasaka, A. *J. Raman Spectrosc.* **1997**, 28, 613.