

74. Oxalate 침전법에 의한 Li 이차전지 Cathode용 $\text{Li}_{1+4}\text{Co}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ Spinel의 합성과 특성

재료공학과 김 세 호
지도교수 이 병 우

최근 휴대용 전자기기의 에너지원(battery)으로 각광받고 있는 lithium 이차전지는 Li 이온의 출입을 충·방전에 이용하며 cathode로는 Li-산화물을 사용하고 anode로는 carbon, graphite, LiC_6 , Lithium foil 등이 사용된다. 원자번호가 3으로 가장 가벼운 금속인 Lithium을 사용한 이차전지는 다른 이차전지에 비해 에너지 밀도가 높고 전압이 높은 장점이 있다. Li-Mn-Oxides 계 화합물은 기존의 Lithium 이온 이차전지 cathode 물질인 Ni-oxides 계나 Co-oxides 계 등보다 값이 싸고 독성이 적으며 에너지밀도가 높고 제조가 쉬운 장점을 가지고 있다. 그러나 반복 사용 시 용량(capacity, mAh/g)의 손실(fading)이 발생하는 것에 의해 그 응용이 제한 받고 있는 단점을 가지고 있다. 이러한 반복사용 시 나타나는 용량의 감소는 충방전 과정 시 Li^+ 이온의 출입으로 인한 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 전극(격자)의 구조적, 조성적 불안정성에 기인한다고 여겨지고 있다. 이와 같은 반복사용의 불안정성을 해소하기 위해, Li을 과량 첨가한 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4(x>0)$ 조성의 spinel을 사용하거나, 전이원소들을 일부 첨가하여 $\text{LiMyMn}_{2-y}\text{O}_4$ (M: Co, Ni, Fe 등)의 조성으로 성능을 향상시키려는 시도들이 이루어지고 있다. 본 연구에서는 반복사용의 불안정성을 해소하기 위해 Li 과량과 동시에 전이원소인 Co를 첨가한 LiMn_2O_4 계 조성에 대한 전기 화학적 특성 및 고온 상평형에 대해 연구하였으며, 반복되는 충방전에 안정한 Li 이차전지 cathode 제조에 있어서 필수적이면서도 기초적인 연구가 될 것이다.

기계적인 분쇄와 혼합을 거치는 일반적인 고상합성법은 합성에 최소한 750°C 이상의 고온이 요구되고 혼합분말의 불균일성이 고온에서의 단일상 합성에까지 영향을 미칠 수 있다. 본 연구에서는 습식화학적 합성법 중 하나인 oxalate 침전법을 사용하여 분말을 합성함으로써 고상합성법에선 이를 수 없는, 원자 혹은 분자 단위까지의 혼합이 이루어져 상대적으로 균일·균질한 분말을 저온에서 합성할 수 있다. 이러한 습식화학적 합성법을 사용하여 저온에서 분말을 합성함으로써 제조과정에서 야기될 수 있는, 불균질한 혼합이나 불순물상의 생성 등, 결과에 영향을 미칠 수 있는 부수적인 효과들을 감소시킨 후 순수한 고온 상평형에 대한 결과를 얻을 수 있었다.

연구결과는 침전물이 600°C 이하에서 spinel로 합성됨을 보이고 있으며, FT-IR 결과는 600°C 에서 얻은 분말이 고상합성의 최저온도인 750°C 에서 얻은 분말에 비해 합성의 완성도가 높음을 보였다. 또한 oxalate 침전법으로 600°C 에서 합성된 분말은 $0.2\mu\text{m}$ 이하의 미세한 입자크기를 가졌으며, $11.01\text{m}^2/\text{g}$ 에 달하는 높은 비표면적 값을 보였다. 침전분말을 900°C 이상 열처리하면 제2상이 나타났으며 질량의 증감에 연관된 가역적인 상전이(T_1 , T_2 , T_2')도 관찰되었다. 이러한 oxalate 침전법을 사용하여 제2상이 발생하지 않는 600°C 이하의 저온에서 Li 이차전지 cathode로 응용 시 요구되는 조성적, 물리적, 전기화학적 제반 특성이 우수한 분말을 합성할 수 있었다.