BF17

X선 흡수분광법에 의한 스피넬형 $LiCr_xMn_{2-x}O_4$의 전자적, 구조적 특성에 관한 연구

X-ray Absorption Studies in the Electronic and Structural characteristics of Spinel-Type $LiCr_xMn_{2-x}O_4$ (x=0.1~0.6)

강희경, 김광범
연세대학교 재료공학부 전기화학응용연구실

$LiMn_2O_4$는 망간(Mn)의 풍부한 매장량으로 인한 저렴한 가격과 환경친화성, 제조의 용이성 및 높은 작동전압으로 인해 리튬 2차전지의 차세대 정극활물질(cathode materials)로 각광받고 있다. 그러나 $LiMn_2O_4$는 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$등과 같은 다른 정극활물질에 비해 용량(capacity)이 낮고, 충·방전 시험시 초기용량의 급격한 감소가 발생하며, 충·방전 과정을 반복함에 따라 활물질 내부 구조의 파괴가 발생하여 Mn이 전해질내로 용해되면서 전지로서의 수명이 감소되는 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하여 안정화 된 정극활물질을 개발하기 위해 스피넬(spinel) 구조를 가진 $LiMn_2O_4$에서 Mn의 일부를 Cr, Al, Ni등의 전이금속원소로 치환하여 구조를 안정화시키려는 연구가 현재 활발히 진행중이다.

본 연구에서는 Cr이 첨가된 $LiCr_xMn_{2-x}O_4$(x=0.1~0.6)의 충·방전 깊이에 따른 전자적·구조적 특성을 방사광가속기(Pohang Light Source / synchrotron)를 이용한 X선 흡수분광(X-ray Absorption Spectroscopy / EXAFS, XANES) 분석을 통해 알아보았으며, 이를 통해 얻어지는 활물질의 전자적·구조적 특성을 CV(Cyclic Voltammetry), EVS(Electrochemical Voltage Spectroscopy) 충·방전등의 실험을 통한 전기화학적 변수들과 연계시켜, Mn을 부분적으로 치환하는 Cr의 첨가량 변화에 따른 $LiCr_xMn_{2-x}O_4$의 물질특성을 체계적으로 연구·분석하였다.

$LiCr_xMn_{2-x}O_4$(x=0.1~0.6)를 합성하기 위해 MnO_2(EMD), Li_2CO_3, Cr_2O_3를 화학양론적(Stoichiometric) 비에 맞춰 혼합하여 공기중(air) 600℃에서 6시간동안 1차 소결(calcination)시킨 후, 750℃에서 48시간동안 2차 소결시켰다. 합성된 활물질의 XRD 분석결과 정방형(cubic) 구조를 갖는 $LiMn_2O_4$의 XRD pattern과 잘 일치함을 볼 수 있었으며, 이를 통해 Cr의 첨가에 의한 $LiCr_xMn_{2-x}O_4$(x=0.1~0.6)의 상변화는 전혀 없음을 확인하였다. 이렇게 합성된 활물질을 carbon(acetylene black), PVDF (polyvinylidene flouride) copolymer, NMP (1-methyl-2-pyrrolidinone)와 적정량 혼합하고 고순도 알루미늄 박판(foil)위에 도포(pasting)하여 복합전극(composite electrode)으로 제조하였다. 제조된 활물질 전극을 작동(working)전극으로 하여 3전극 시스템(reference / Li, counter / Li)의 비커셀(beaker cell) 내에서 Cr의 첨가량에 따른 각각의 물질(7 specimens)에 대한 전기화학적 실험을 수행하였다.

X선 흡수분광법(X-ray Absorption Spectroscopy) 중 EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure) 분석에 의해 각각의 물질에 대한 Cr 첨가량 변화 및 충·방전 깊이 변화에 따른 Mn(core atom)의 주위 원자인 O(1st cluster)와 Mn(2nd cluster)의 원자간 거리, 미세구조내의 무질서도(Debye-Waller Factor)와 같은 국부구조적 특성(local structural property)을 알 수 있었다. XANES(X-ray Absorption Near Edge Structure) 분석을 통해서는 Cr의 첨가량에 따른 Mn의 산화수 변화와 충방전 깊이에 따른 Mn의 산화수 변화 및 전자의 에너지 배열과 같은 전자적 특성(electronic property)을 알 수 있었다. 활물질내 Li의 insertion과 extraction의 가역성에 대한 평가는 Cyclic Voltammetry 과 EVS(Electrochemical Voltage Spectroscopy)를 통해 이루어졌으며, 충·방전실험 및 기타 전기화학적 특성평가는 3.5~4.3V 범위내 에서 수행되었다.