

## BFA8

이온교환을 이용한 리튬이차전지용 층상 망간산화물의 합성과  
전기화학적 특성 향상에 관한 연구

Improvement of the electrochemical properties of layered  
manganese bronze synthesized by ion exchange for lithium  
secondary battery

조명훈 · 박기수 · 문성식 · 선양국\* · 남기석  
전북대학교 화학공학부, \*한양대학교 응용화학공학부,

Mn계열의 양극활물질은 Ni나 Co를 중심금속으로 하는 양극활물질에 비해 저가이고 친환경적인 재료로 각광을 받고 있다. 이러한 Mn계열의 양극활물질은 크게 스피넬 구조의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 와 층상 구조의  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 로 분류된다. 층상구조인  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 는 스피넬 구조인  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 에 비해 이론용량이 약 2배이상 높아 새로운 양극 재료로 각광을 받고 있다. 그러나 층상망간 산화물은 직접합성이 난해하여 이온교환을 통해 합성되어 지고 있다. 층상망간 산화물은 크게 O2, O3 구조로 분류되는데 P2, P3구조의 산화물로부터 이온교환방법을 통하여 각각 합성하고 있다. 그러나 O3 구조로 합성된 재료의 경우는 충·방전 과정에서 스피넬로의 구조가 전이되어 용량이 급격히 감소한다. 이러한 이유에서 구조적 전이를 억제하여 안정한 층상망간 산화물을 합성하는 것은 중요하다. 따라서 본 연구에서는 이러한 구조적 전이를 억제하기 위해 여러 실험 변수 (온도, 조성, chelating agent)를 변화시키면서 합성하여 전기화학적 특성을 조사하였다.

액상법의 하나인 졸-겔법을 사용하여 P2, P3구조의  $\text{Na}_{0.7}[\text{M}_x\text{Mn}_{1-x}]\text{O}_{2-y}\text{S}_y$ 를 합성한 후 Hexahol에서 LiBr을 이용하여 Na를 Li로 이온교환하여 O2, O3구조의  $\text{Li}_{0.7}[\text{M}_x\text{Mn}_{1-x}]\text{O}_{2-y}\text{S}_y$ 를 각각 합성하였다. 양이온 도핑제로는 Li, Ni가 사용되었으며 음이온 도핑제로는 S가 사용되어졌다. 합성된 시료는 XRD를 이용하여 구조적 관찰을 수행하였고 충·방전 실험으로 전기화학적 특성을 관찰하였다.

700 °C 이하에서 합성된 시료는 P3구조가 형성되었으며 800 °C 이상에서는 P2구조가 형성되었다. 하지만 Sulfur가 도핑된 시료는 800 °C 이상에서도 P3구조로 합성되어졌다.  $\text{M}_x$ 의 성분비가  $\text{Li}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}$ 일 때 이온교환이 가장 잘 이루어졌다.

P3로부터 O3로 이온교환된 시료중  $\text{Li}_{1/6}$ 가 도핑된 경우 높은 초기 방전용량(261 mAh/g)을 나타낸 반면 충·방전이 진행됨에 따라 스피넬로의 전이가 발생하여 심한 용량감소(180 mAh/g)가 나타났다. 하지만  $\text{Li}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}$ 로

도핑제의 성분을 변화시킨 결과 초기용량(246 mAh/g)도 높으면서 스피넬로의 전이속도를 늦추어 방전용량 감소(220 mAh/g)를 줄였다. 따라서 본 실험에서는 이온교환방법과 도핑제의 성분변화를 통하여 O3구조의 급격한 용량감소 문제를 해결할 수 있음을 확인하였다.