

이온교환형 리튬망간산화물의 리튬이온 용출특성 및 전자상태

김양수 · 정강섭*¹ · 이재천*

성균관대학교 기초과학연구소

*한국지질자원연구원 자원활용연구부

Li⁺ Extraction Reactions with Ion-exchange type Lithium Manganese Oxide and Their Electronic Structures

Yang-Soo Kim, Kang-Sup Chung*¹ and Jae-Chun Lee*

Department of Physics, Institute of Basic Science, Sungkyunkwan University

*Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM)

(2002년 9월 4일 받음, 2002년 11월 3일 최종수정본 받음)

Abstract Li⁺ extraction reactions with ion-exchange type lithium manganese oxide in an aqueous phase were examined using chemical and x-ray diffraction (XRD) analysis. In the process of extraction reaction, the lithium manganese oxide showed a topotactic extraction of Li⁺ in the aqueous phase mainly through an ion-exchange mechanism, and the Li⁺ extracted samples indicated a high selectivity and a large capacity for Li⁺. The electronic structures and chemical bonding properties were also studied using a discrete variational (DV)-X α molecular orbital method with cluster model of (Li_{0.33}Mn_{1.67}O₄)²⁻ for tetrahedral sites and (Li_{1.33}Mn_{1.67}O₄)³⁻ for octahedral site in Li_{1.33}Mn_{1.67}O₄, respectively. Li in the manganese oxides is highly ionized in both sites, but the net charge of Li was greater for tetrahedral sites than octahedral. These calculations suggest that the tetrahedral sites have higher Li⁺/H⁺ exchangeability than the octahedral sites, and are preferable for the selective adsorption for Li⁺ ions.

Key words : Li⁺ extraction, lithium manganese oxide, electronic structure, (DV)-X α method

1. 서 론

스피넬형 리튬망간산화물은 산처리 과정을 통해 화합물 내의 리튬이온을 위상용출 (topotactic extraction) 시키게 되면 수용액 내에서 리튬이온에 대한 탁월한 선택성을 띠게 되는데 이러한 특성으로 인해 리튬이온에 대한 고성능 흡착제로서¹⁻³⁾ 그리고 리튬이온 배터리의 전극물질로서^{4,5)} 많은 관심과 연구가 진행되고 있다. 스피넬 구조를 가지는 일련의 리튬망간산화물은 Li_nMn_{2-x}O₄ (1 ≤ n ≤ 1.33, 0 ≤ x ≤ 0.33, n ≤ 1 + x) 형태로 나타낼 수 있으며,^{6,7)} 대표적으로 (Li) [Mn₂]O₄와 (Li) [Li_{0.33}Mn_{1.67}]O₄를 들 수 있는데 여기서 ()와 []는 각각 스피넬 구조 내에서의 8a 사면체 자리와 16d 팔면체 자리를 나타낸다. 리튬이온이 용출되고 다시 침입 (insertion) 하는 반응은 크게 산화환원 형태 (redox type)와 이온교환 형태 (ion exchange type)로 나눌 수 있다. (Li) [Mn₂]O₄의 경우 Li⁺가 용출되고 다시 침입하게 되는 가역반응에서 (Li) [Mn(III)Mn(IV)]O₄ ↔ () [Mn(IV)Mn(IV)]O₄와 같이 산화환원 형태를 띠게 된다. 그러나 Fig. 1⁸⁾에서 나타낸 바와 같이 리튬망간산화물의 스피넬 구조에서 최대의 리튬이온 자리를 차지할 수 있는 팔면체 망간자리의 대략 1/6에 해당하는 리튬을 치환

시키게 되면 (Li) [Li_{0.33}Mn_{1.67}]O₄를 얻게 되는데 이 경우는 앞의 산화환원 형태와 달리 (Li) [Li_{0.33}Mn(IV)_{1.67}]O₄ ↔ (H) [H_{0.33}Mn(IV)_{1.67}]O₄와 같이 이온교환 형태를 띠게 됨으로써 높은 화학적 안정성과 흡착특성을 가지게 된다.

본 연구에서는 고상반응법에 의한 이온교환형 리튬망간산화물인 Li_{1.33}Mn_{1.67}O₄ 화합물을 합성한 뒤 산처리 과정에서의 리튬이온 용출특성을 조사하고 이를 통한 최적의 흡착능을 얻을 수 있는 흡착제 제조조건을 확립코자 하였으며 아울러 Li_{1.33}Mn_{1.67}O₄ 화합물에서 리튬원자가 차지하는 사면체 자리와 팔면체 자리에서의 전자상태를 DV-X α 분자 궤도법 (discrete variational-X α molecular orbital method)^{9,10)}을 이용해 해석함으로써 화학 결합적 특성을 파악하고 나아가 보다 진보된 리튬이온흡착제 개발에 기여하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구의 대상 물질인 이온교환형 리튬망간산화물로서 Li_{1.33}Mn_{1.67}O₄ 화합물을 고상반응법을 이용해 합성하였다. 먼저 Aldrich사의 시약급 Li₂CO₃와 MnCO₃를 몰비 1.33:1.67로 취한 뒤 shaker에서 20분간 충분히 섞어 준 다음 500 °C에서 4시간 열처리하여 스피넬 구조의 Li_{1.33}Mn_{1.67}O₄

† E-mail: ksc@kigam.re.kr

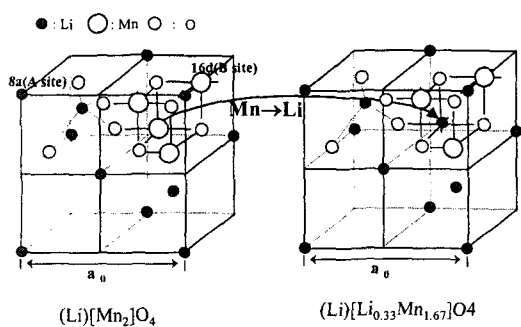


Fig. 1. Two quadrants of a cubic $A[B_2]X_4$ spinel, space groups $Fd3m(O_h^7)$.

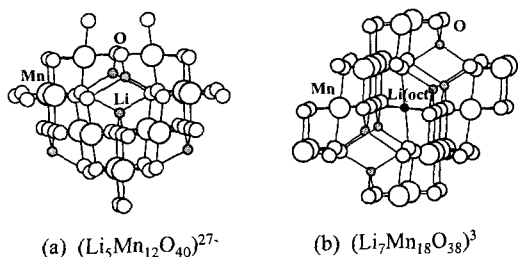


Fig. 2. Cluster models for tetrahedral site model in $Li_{1.33}Mn_{1.67}O_4$, (a) and octahedral site model in $Li_{1.33}Mn_{1.67}O_4$, (b).

화합물을 합성하였으며 합성된 생성물 중의 리튬 및 망간의 함량은 원자흡광분광기(AAS, Perkin Elmer 5100ZL)를 이용해 분석하였으며 망간의 평균산화수(Z_{Mn})는 표준옥살산법에 의한 유효 산소를 결정한 후 산출하였다.¹¹⁾ 또한, 리튬망간산화물의 산 용액에서의 리튬이온 용출특성을 조사하기 위하여 상온에서의 산처리 횟수와 염산농도 변화에 따른 Li 및 Mn의 용출정도를 조사하였다. 산처리는 시료 1g을 정해진 농도의 염산 수용액 500mL에 넣고 1회당 24시간 동안 진행시켰으며 각각의 반응시료 중 상등액을 취하여 원자흡광분광기를 이용해 분석하였다. 아울러 산처리 전후의 시료에 대한 X-선회절분석(XRD, Philips Xpert-MPD coupled with a Cu- $K\alpha$ radiation tube)을 통하여 스피넬 구조의 변화를 조사하였다.

3. 계산 방법

본 연구에서는 DV- $X\alpha$ 분자궤도법(discrete variation- $X\alpha$ molecular orbital method)^{9,10)}을 이용한 DV-SCAT 코드^{12,13)}를 사용하여 $Li_{1.33}Mn_{1.67}O_4$ 화합물의 전자구조와 화학결합상태를 조사하였다. 산술적 원자궤도들(NAO ; numerical atomic orbitals)이 기본 함수로서 적용되었으며 이들은 반복적인 자기 무당착(self-consis-

tent) 계산을 통한 Schrödinger 식을 풀어냄으로써 최적화되었고 Hamiltonian과 중첩 매트릭스의 모든 요소들은 불연속적 가변적분법^{9,10)}에 근거해서 계산되었다. 본 연구에 사용된 $Li_{1.33}Mn_{1.67}O_4$ 의 결정상수는 Table 1에 나타낸 바와 같이 $a = 8.19 \text{ \AA}$ 이었으며¹⁴⁾ 스피넬 구조의 사면체 자리와 팔면체 자리에 대한 클러스터 모델은 각각 Fig. 2에서 나타낸 바와 같이 $(Li_5Mn_{12}O_{40})^{27-}$ 와 $(Li_7Mn_{18}O_{38})^{3-}$ 이었고 리튬, 망간, 산소의 원자궤도는 각각 1s-2p, 1s-4p, 1s-2p 이었다.

4. 결과 및 고찰

4-1. $Li_{1.33}Mn_{1.67}O_4$ 화합물의 용출특성

고상반응법을 이용해 합성한 $Li_{1.33}Mn_{1.67}O_4$ 시료는 화학분석 결과 Li와 Mn의 몰비는 0.754, 망간의 평균산화수(Z_{Mn})는 3.891로서 화학식 $Li_{1.30}Mn_{1.72}O_4$ 를 나타내었다. 본 시료로부터 Li 이온을 용출시켜 이온체 타입의 흡착제를 제조하는 과정에서 적절한 산처리 조건을 찾기 위해 상온에서의 산처리 횟수와 염산농도 변화에 따른 Li 및 Mn의 용출정도를 분석한 결과 Table 2에서와 같이 염산농도 0.5M에서 3일간 반응시켰을 때 Li의 경우 95% 이상, Mn은 2% 이하의 용출도를 보임으로써 가장 효과적인 결과를 얻을 수 있는 것으로 나타났다. 또한, 이에 대한 X-선 회절분석 결과 Fig. 3에서와 같이 산처리 전후의 모든 회절 피크들은 스피넬 구조(space group $Fd3m$, JCPDS 35-782)를 보여 줌으로써 산처리를 통해 리튬이온이 위상용출

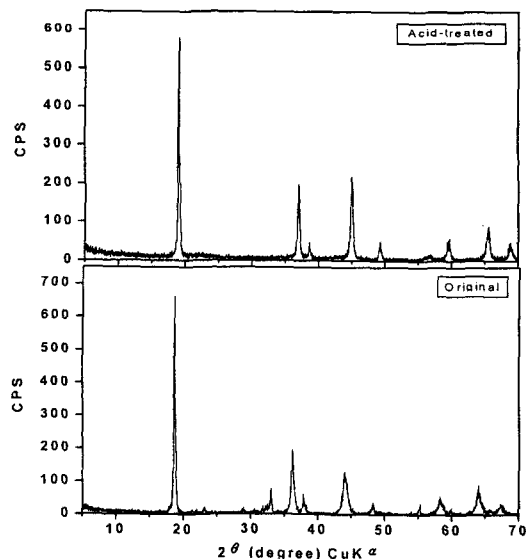


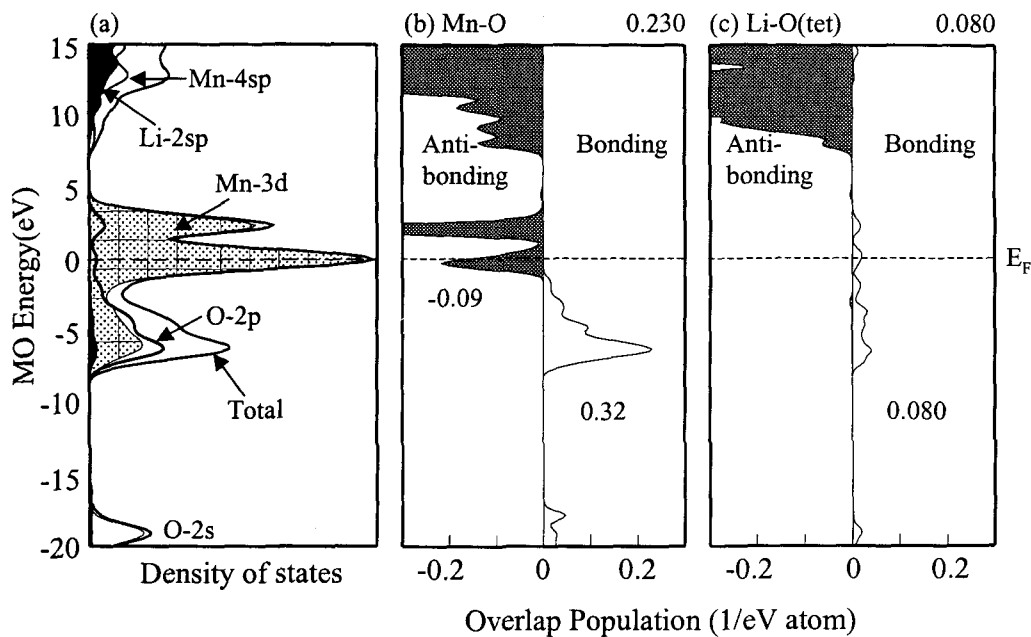
Fig. 3. XRD pattern of $Li_{1.33}Mn_{1.67}O_4$ powder sample synthesized by solid state reaction and its acid treated sample.

Table 1. Lattice constants, major interatomic distances used for the calculations and the calculated values of ionicity

	Lattice parameter(Å)	Interatomic distance(Å)			Ionicity		
		d_{Mn-O}	d_{Li-O}	$d_{Li-O}(\text{oct})$	Mn	O	Li
$Li_{1.33}Mn_{1.67}O_4$	8.190	1.933	1.986	1.933	1.82	-1.01	0.76(tet)
					1.62	-0.82	0.65(oct)

Table 2. Extractability of metals in $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ by acid treatment according to the concentration of acid and number of acid treatment

Conc. of Acid	Extractability(%)									
	Li					Mn				
	No. of Acid Treatment									
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
0.1M	52.3	68.5	80.3	89.6	94.7	0.2	0.6	1.1	1.5	1.8
0.3M	59.6	72.4	88.6	91.8	96.8	0.4	0.8	1.5	2.3	3.1
0.5M	65.2	83.4	97.8	98.1	98.4	0.5	1.0	1.9	2.8	4.2
1.0M	71.8	85.2	98.3	98.5	99.1	2.0	3.5	4.8	5.7	7.3

Fig. 4. The total and partial density of states (a) and the overlap population diagrams of Mn-O (b) and Li-O bonds (c) for the tetrahedral-site model cluster in $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$.

된 후 본래의 결정구조가 잘 유지되고 있음을 보여 주었다.

4-2. $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ 화합물의 전자구조

$\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ 화합물의 전자구조와 화학적 결합 특성이 Li와 O의 사면체 및 팔면체 배위에 대한 두 가지 클러스터 모델을 사용하여 계산되었다. Fig. 4와 Fig. 5는 사면체 및 팔면체 배위모델에 대해 얻어진 상태밀도(density of state, DOS)를 각각 나타내고 있는데 Fig. 4(a)와 Fig. 5(a)는 계산되어진 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ 의 DOS를 보여 주고 있다. 분자궤도를 계산하면 불연속 분자궤도수준(discrete MO level)에 대해 알 수 있는데 DOS를 쉽게 파악하기 위해 1.0 eV의 반치폭(full-width at the half-maximum, FWHM)으로 가우스 함수를 사용하여 구하여졌다. 에너지 준위는 페르미레벨(E_F)을 0 eV로 설정하였으며 이 그림에서는 부분상태밀도(Partial Density of States, PDOS)를 각각의 원자궤도를 이용하여 가전자 상태를 해석하기 위하여 함께 도시하였다. 가전자대는 에너지가 -8 ~ -3 eV인 곳에 주로 O-2p 밴드가 위치하고 페르미레벨 부근은 Mn-3d 밴드가 형성되어 있으며 10 eV 이상의 밴

드에는 Li 2sp와 Mn 4sp 궤도로 이루어져 있다. Li 2sp의 경우 가전자대에는 거의 기여를 하고 있지 않는데 이로부터 Li이 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ 에서 매우 높게 이온화되어 있음을 알 수 있다. 반면, Mn 3d, 4s 및 4p 밴드는 O 2p 밴드와 상당히 중첩되어 있고 특히, Mn 3d와 O 2p의 혼성이 두드러지게 나타나는데 이로써 Mn과 O 사이에는 강한 공유 결합적 상호작용이 존재함을 알 수 있다. 결정중의 Mn과 O 그리고 Li와 O 사이의 화학결합상태를 상세히 알아보기 위하여 각 분자궤도간의 중첩 밀도를 구하여 도시하면 Fig. 4(b and c)와 Fig. 5(b and c)와 같다. 즉 가전자대에 있어서 결합에 기여한 것이 결합성의 세기를 의미하고 있다. 그림에서 왼쪽이 반결합 분포, 오른쪽이 결합 분포이며 이들의 합이 유효 결합 중첩 밀도(effective bond overlap population)로서 공유결합의 세기를 나타내게 되는데 한 원자궤도가 에너지 위치에 어느 정도의 영향을 주는가에 대하여 설명한다. Fig. 4(b)와 Fig. 5(b)에서 Mn-O 사이의 상호작용을 보면 결합과 반결합적 상호작용이 공존하나 결합적 기여가 훨씬 우세하게 나타나며 전체 결합의 대부분

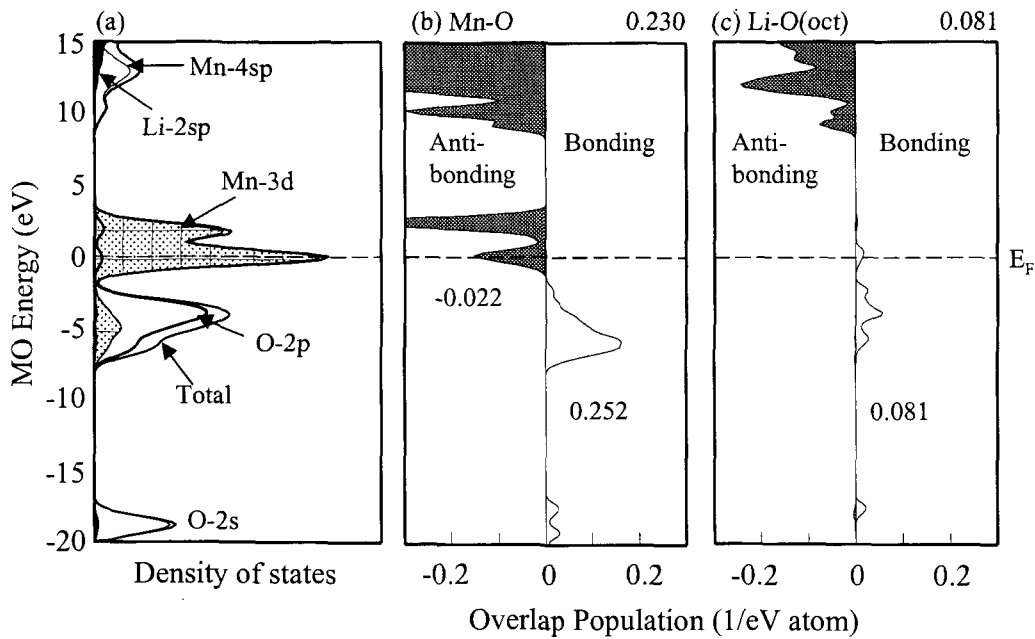


Fig. 5. The total and partial density of states (a) and the overlap population diagrams of Mn-O (b) and Li-O bonds (c) for the octahedral-site model cluster in $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$.

을 차지하고 있음을 알 수 있다. 이러한 사실로부터 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ 에서의 주된 화학결합적 기여는 Mn-O 사이의 결합적 상호작용으로부터 비롯된다고 할 수 있다. 한편, Fig. 4(c)와 Fig. 5(c)에서의 Li-O 사이의 결합 기여도는 Mn-O에 비해 매우 작음을 알 수 있는데 이것은 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ 에서 Li 원자가 실질적으로 Li^+ 상태로 존재함으로써 주위 원자들과의 공유결합적 상호작용이 매우 미약하게 나타나는데 기인하는 것으로 사료된다. 이러한 Li이 스피넬 구조에서 존재하게 되는 사면체자리와 팔면체자리 두 곳에서 Li의 유효전하를 정량적으로 계산하기 위하여 Mulliken population 분석을 수행한 결과 사면체자리에서의 Li-O 간 유효전하는 0.76으로서 0.65인 팔면체 자리에서 보드 크게 나타났다. 이러한 결과는 Li-O 거리가 1.98 Å 인 사면체자리가 1.93 Å 인 팔면체자리에 비해 더욱 이온성이 강함을 나타낸다고 볼 수 있다. 원자의 이온교환 능력은 이온성과 밀접한 관계가 있음을 고려해 볼 때 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ 의 사면체자리가 팔면체자리에 비해 이온교환능력이 더욱 크다고 판단할 수 있을 것이다. 이러한 결과는 스피넬형 리튬망간산화물에서 Li^+ 에 대한 탁월한 선택성을 결정지을 수 있는 중요한 인자로 활용될 것이다.

5. 결 론

고상반응법을 이용해 합성한 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ 는 염산농도 0.5M에서 3일간 반응시켰을 때 Li의 경우 95% 이상, Mn은 2% 이하의 용출도를 보였으며 산처리 전후의 스피넬 구조가 잘 유지됨으로써 Li^+ 에 대한 위상용출(topotactic extraction) 특성을 나타내었다. DV-X α 분자궤도법을 이용해 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ 의 스피넬 구조에서의 전자구조와 화학결합 상태를 연구한 결과 호스트 재료인 망간산화물에서 망간과 산소간은 강한 공유결합적인 상호작용을 하고 있음을

알 수 있었으며, Li-O 간의 상호작용은 이온적인 상호작용을 하고 있음을 알 수 있었다. 특히, 스피넬 구조에서 사면체 자리의 리튬이 팔면체 자리의 리튬에 비해 더욱 이온성이 강하게 나타났으며 이로부터 수용액상에서의 Li^+ 에 대한 이온교환 능력이 사면체 자리에서 더욱 강하게 이루어질 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2001-050-D00010)에 의하여 이루어 졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. Ooi, Y. Miyai, S. Katoh, H. Maeda and M. Abe, *Langmuir*, **6**, 289 (1990).
2. K. Ooi, Y. Miyai and S. Katoh, *Sep. Sci. Technol.*, **22**, 1779 (1987).
3. Y. Miyai and K. Ooi, S. Katoh, *Sep. Sci. Technol.*, **23**, 179 (1988).
4. M.M. Thackeray, P.J. Johnson, L.A.De. Picciotto, W.I.F. David, P.G. Bruce, and J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull*, **19**, 179 (1984).
5. T. Ohzuku, M. Kitagawa and T. Hirai, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 769 (1990).
6. Q. Feng, Y. Miyai, H. Kanoh and K. Ooi, *Langmuir*, **8**, 1861 (1992).
7. M.M.Thackeray, A. de. Kock, M.H. Rossouw, D. Liles, R. Bittihn and D. Hoge, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 363 (1992).
8. J.B. Goodenough, M.M. Thackeray, W.I.F. David and P.

- G. Bruce, *Rev. Chim. Miner.* **21**, 435 (1984).
9. D.E. Ellis, H. Adachi and F.W. Averill, *Surf. Sci.* **58**, 497 (1976).
10. Y.-S. Kim, K.-S. Chung and J.-C. Lee, *Korean J. Mater. Res.*, **12**(4), 274 (2002).
11. R. Chitrakar, H. Kanoh, Y. Miyai and K. Ooi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 2054 (2001).
12. Y.-S. Kim, W.-S. Shin and Y. -S. Kang, 처음배우는 전자 상태계산, 한림원 (1998).
13. Y.-S. Kim, M.-C. Chang and Y. -C. Jin, 양자재료화학입문, 한림원 (1999).
14. G. Blasse, *Philips Res. Rep., Suppl.*, No.3, p. 1 (1964).