

## 리튬2차전지용 양극 소재 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{Cr}_y]\text{O}_2$ 의 합성 및 층상구조 연구

### Synthesis and Structure of the Layered Cathode Material $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{Cr}_y]\text{O}_2$ for Rechargeable Lithium Batteries

최진범 (Jin Beom Choi)<sup>1,\*</sup> · 박종완 (Jong Wan Park)<sup>2</sup> · 이승원 (Sung Won Lee)<sup>2</sup>

<sup>1</sup>경상대학교 지구환경과학과, 경상대학교 기초과학연구소  
(Department of Earth and Environmental Sciences and the Research Institute of Natural Science,  
Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea)

<sup>2</sup>한양대학교 재료금속공학부, BK21 과학기술분야 재료사업단  
(Division of Advanced Materials Science Engineering and Materials Division of BK21, Hanyang University,  
Seoul 133-791, Korea)

요약: 리튬2차전지용 양극소재 개발을 위해  $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{Cr}_y]\text{O}_2$ 를 공침법(co-precipitation method)을 적용하여 각각 650°C(CR650)와 850°C(CR850)에서 합성하였다. 리트벨트 구조분석 결과 계산의 정밀도를 나타내는 R 지수값을 보면  $R_{\text{exp}}$ 에 대한  $R_{\text{wp}}$ 값( $R_{\text{wp}}/R_{\text{exp}}$ )은 CR650과 CR850의 각각에 대해 19.2%/10.1%과 15.9%/9.76%를 보여주며,  $R_B$ 값은 각각 10.9%와 8.54%, 그리고 S(GofF)값은 각각 1.9와 1.6으로 계산되었다. 합성된 양극소재는 공간군  $R\bar{3}m$ 의 층상구조( $\text{LiMnO}_2$ )가 존재하였으며, 전이금속 층 내의 Mn이 Li로 치환되면서( $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ ) 단사구조(C2/c)의 거대격자(superlattice) 구조 현상도 관찰되었다. 계산된 단위포는 공간군  $R\bar{3}m$ , CR650이  $a=2.8520(2)\text{\AA}$ ,  $c=14.248(2)\text{\AA}$ ,  $V=100.40(1)\text{\AA}^3$ 이며, CR850은  $a=2.8504(1)\text{\AA}$ ,  $c=14.2371(7)\text{\AA}$ ,  $V=100.179(8)\text{\AA}^3$ 으로 각각 계산되었다. 또한 최종 결정된 화학식은 CR650은  $\text{Li}[\text{Li}_{0.35}\text{Mn}_{0.56}\text{Cr}_{0.09}]\text{O}_2$ , CR850은  $\text{Li}[\text{Li}_{0.27}\text{Mn}_{0.61}\text{Cr}_{0.13}]\text{O}_2$ 으로 각각 구해졌다.

주요어: 리튬2차전지, 양극소재, 전이금속, 공침법, 리트벨트법, 층상구조, 거대격자

**ABSTRACT:** The co-precipitation method is applied to synthesize the cathode material  $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{Cr}_y]\text{O}_2$  for lithium rechargeable batteries at 650°C (CR650) and 850°C (CR850), respectively. Rietveld indices indicate that  $R_{\text{wp}}$  with respect to  $R_{\text{exp}}$  ( $R_{\text{wp}}/R_{\text{exp}}$ ) are 9.2%/10.1% for CR650 and 15.9%/9.76% for CR850, respectively.  $R_B$  and S (GofF) shows 10.9%, 8.54% and 1.9, 1.6, respectively. Rietveld structure refinement reveals that layer structure of  $\text{LiMnO}_2$  ( $R\bar{3}m$ ) coexists with lower symmetry of  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$  (C2/c) due to superlattice ordering of Li and Mn in metal-transition containing layers. Unit-cell parameters are calculated as  $a=2.8520(2)\text{\AA}$ ,  $c=14.248(2)\text{\AA}$ ,  $V=100.40(1)\text{\AA}^3$  for CR650, and

\*교신저자: jbchoi@gsnu.ac.kr

$a=2.8504(1)\text{\AA}$ ,  $c=14.2371(7)\text{\AA}$ ,  $V=100.179(8)\text{\AA}^3$  for CR850. Final chemistry is obtained as Li<sub>0.35</sub>Mn<sub>0.56</sub>Cr<sub>0.09</sub>O<sub>2</sub> (CR650) and Li<sub>0.27</sub>Mn<sub>0.61</sub>Cr<sub>0.13</sub>O<sub>2</sub> (CR850), respectively.

**Key words** : lithium rechargeable battery, cathode material, transition-metal, co-precipitation method, Rietveld method, layer structure, superlattice

## 서 언

최근 전자산업, 이동통신을 포함한 각종 정보통신 등 커뮤니케이션 산업의 급속한 발전과 전자기기의 경박단소화 요구에 부응하여 노트북 PC, 휴대폰, PDA, 디지털카메라, 캠코더 등 모바일 IT제품이 널리 보급되면서 고성능, 고용량, 고밀도의 소형 2차전지의 수요가 급속히 늘어나고 있으며, 향후 전력저장 및 전기자동차용 대형 전지용으로 차세대 2차전지의 개발이 세계 각국에서 경쟁적으로 진행되고 있다(MacNeil *et al.*, 2000; Numata *et al.*, 1999). 2차전지 산업은 미국 및 일본의 기술선진국으로부터 대부분 소재를 수입하고 있어 경쟁력 확보에 많은 어려움이 있으며, 기술이전의 원천적 봉쇄로 인해 소재의 국산화 연구가 절대적으로 필요하다.

현재 상용화된 리튬2차전지를 구성하는 양극(cathode) 소재인 LiCoO<sub>2</sub>는 일정한 방전전압과 안정된 충·방전 특성을 갖는 뛰어난 물질로 알려져 있다(MacNeil *et al.*, 2000). 그러나 인체에 대한 독성 및 약 200°C 온도에서 격자산소 분해에 의한 폭발 위험성을 갖고 있을 뿐만 아니라, 코발트라는 고가 소재의 사용으로 재료비 상승은 향후 대형전지로의 적용에 문제가 되고 있어 새로운 양극소재의 개발을 요구하고 있다. 이에 저렴한 원자재 가격(Co에 비해 1/50 수준)과 환경친화적이며 열적안정성이 우수한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 고용량 특성을 보이는 LiNiO<sub>2</sub>가 관심을 받고 있으나, 전자는 3차원 터널 구조를 갖는 스핀넬 구조로 인해 이론 용량이 148 mAh/g으로 다른 산화물에 비해 작고 리튬이온의 삽입·탈리시 높은 확산저항으로 인한 확산계수가 낮으며, John-Teller 변형 때문에 충방전이 지속됨에 따라 사이클 특성이 좋지 않다. 더구나 55°C 이상의 고온에서의 사이클 특성이 열악하여 실제 전지에 널리 사용되지 못하고 있는 실정이다. 후자는 기존의 LiCoO<sub>2</sub>에 비해 2/3 정도 저렴한 가격과 2차원 층상구조로서 스핀넬형 망간재료에 비해 2배 가

까운 높은 이론 용량(275 mAh/g)을 갖고 전해질에 대한 안정성이 높은 장점이 있지만, 열적 불안정성 및 사이클 특성의 저하가 문제점이며, 무엇보다 재료합성의 어려움을 지니고 있다. 따라서 기술적 한계를 극복하기 위해 새로운 개념의 에너지저장 소재에 대한 연구개발이 이루어져야 하는 시점에 도달해 있다.

이에 대해 층상 결정구조의 리튬이산화망간(LiMnO<sub>2</sub>)에 관한 연구가 활발하게 진행되어 왔다. LiMnO<sub>2</sub>는 우선 LiCoO<sub>2</sub>에 비해 가격이 1/3로 저렴하여 향후 대용량·대형 전지 상용화에 필수적이며, 스핀넬형 망간재료(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)에 비해서 대략 2배의 이론용량(285 mAh/g)을 갖고, 2차원적 층상 공간을 통한 Li<sup>+</sup>이온의 확산에 의해 높은 전류밀도를 낼 수 있는 전극재료로 알려져 있다(Paulsen and Dahn, 2000; Paulsen *et al.*, 2000a, 2000b). 그러나 합성이 용이하지 않을 뿐더러 제조과정이 단순하지 않으며(NaMnO<sub>2</sub>를 합성한 후, Na를 Li로 이온교환형태로 치환시킴), 2차 전지용 양극재료로 사용할 경우 스핀넬과의 결정구조의 유사성으로 인해 충·방전을 반복함에 따라 층상 구조가 스핀넬 구조로 상전이하는 현상이 발생하여 가역성이 떨어지는 단점이 있어 상용화에 제약을 받고 있다. 이를 극복하기 위해 Al 혹은 Cr을 도핑하여 구조적 안정성을 확보하는 연구가 이루어졌으며, 최근 LiMnO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>의 고용체를 갖는 층상구조의 Li[M<sup>1</sup>M<sup>2</sup>M<sup>3</sup>]O<sub>2</sub> (M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup>, M<sup>3</sup>=Ni, Co, Li, Cr) 형태의 재료를 직접 합성하여 안정된 사이클 특성이 보고되었다(Numata *et al.*, 1999; Lu and Dahn, 2001; Lu *et al.*, 2001).

1992년 일본 소니사가 양극재료로 LiCoO<sub>2</sub>를 고상법(solid-state method)으로 개발한 후 전혀 대체재료가 개발되지 못하고 있는데, 최근 공침법(Co-precipitation method)으로 층상 Mn 양극재료 합성이 연구되고 있다(Lu and Dahn, 2001; Lu *et al.*, 2001). 공침법은 기존의 졸겔법 및 고상법으로 제조할 수 없는 구조를 설계하거나 나노 크기의 분말을 제조할 수 있어 매우 활발히

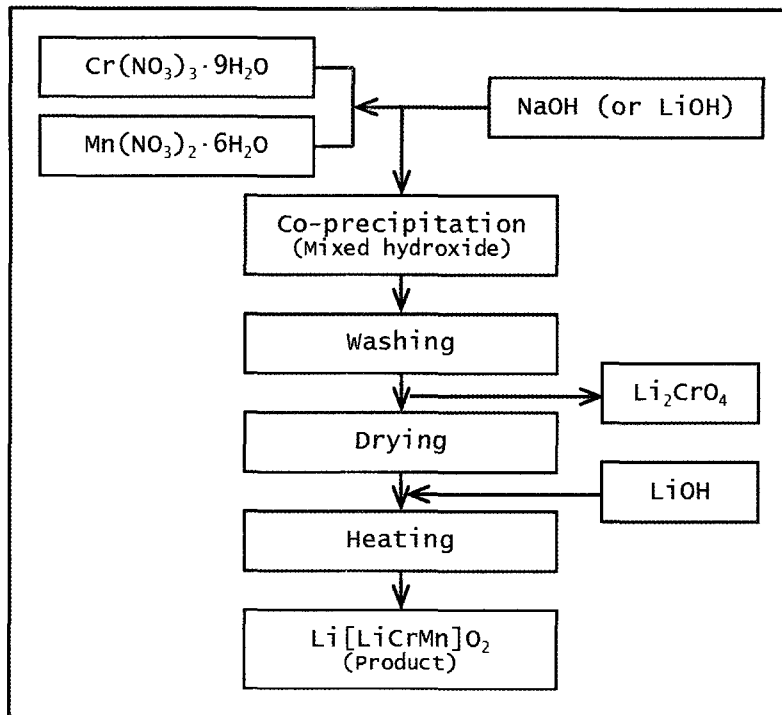


Fig. 1. Procedure for synthesis of cathode material  $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{Cr}_y]\text{O}_2$  for lithim rechargeable batteries using co-precipitation method

연구가 진행되고 있다. 그러나 이 방법은 다양한 산화수를 갖는 Mn을 산화수 2+로 제어하는 기술이 요구되며, pH, 전구체의 농도, 온도, 혼합속도, 분위기, 용매의 종류 등이 생성분말의 모양, 크기, 입도분포, 및 구형 2차입자의 내부구조 등에 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있다.

한편, 대부분의 재료공학의 연구에서는 합성물질에 대한 X-선 회절분석은 주로 불순물 피크의 확인 혹은 대략적 구조예측에 국한되고, 전기-물리-화학적 특성 연구에만 집중하였다. 마찬가지로 기존의 단일상으로 제조된 양극 재료의 연구도 크게 다르지 않아 보다 단순한 구조의 확인 수준에 머무르고 있다. 그러나 현재 개발되고 있는 제조법은 과거와 달리 단일상보다는 복잡한 재료이므로 조성 분석만으로는 정확한 화학식을 결정할 수 없으며, 특히 리튬의 탈삽입에 따른 구조자리에서의 조성변화도 측정할 수 없다. 따라서 정확한 화학식을 결정하거나 격자상수 및 층상구조의 결정을 위해 분말시료에 대한 리트벨트 구조분석(Rietveld, 1969)은 유일한 도구이자 필수적이라 할 수 있다(Young, 1993).

이번 연구는 공침법으로 층상구조  $\text{LiCoO}_2$ 를 대체할 소재로서 값비싼 Co를 Mn과 일부 Cr으로 치환시켜  $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{Cr}_y]\text{O}_2$  화학식을 갖는 양극재료를 합성하여 각각 650, 850°C로 안정화시킨 후, 리트벨트구조 분석으로 층상구조 특성을 연구하고자 한다. 따라서 이번 연구는 공침법에 의해 층상구조형 소재가 제대로 만들어지는지를 검증하고, 이를 토대로 향후 전기화학적 특성이나 사이클 특성 등을 연구할 예정이다.

#### 시료 합성 및 실험 방법

원하는  $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{Cr}_y]\text{O}_2$  양극재료를 얻기 위해 공침법(Co-precipitation method)으로 제조하였다(Fig. 1). 공침법은 고상법에 비해 나노 크기의 분말 합성이 용이할 뿐만 아니라 용액에 침전시키는 과정에서 pH, 농도, 온도, 혼합속도 등이 분위기 조절이 용이하다. 우선  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 NaOH(또는 LiOH) 용액에 넣어 공침시켜 혼합 수산화염을 만든다. 이때 공기분위기에서 열처리하면 Cr이 6가로 산화되

**Table 1.** Experimental details and final parameters of structure refinement of cathode material Li [Li<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Cr<sub>y</sub>]O<sub>2</sub>

Sample #	CR650	CR850
Equipment	High-resolution X-ray Diffractometer (SIMENS D5005)	
Rad./Monoch.	CuKα/Graphite (40 kV/24 mA)	
Sample Preparation	thin film coating with spray	
Rietveld Software	FullProf2000 (Rodríguez-Carvajal, 2002)	
Starting Structure	Arai <i>et al.</i> (2000) / Jansen & Hoppe (1973)	
Space group	$R\bar{3}m$ (LiMnO <sub>2</sub> ) / $C2/c$ (Li[Li <sub>1/3</sub> Mn <sub>2/3</sub> ]O <sub>2</sub> )	
2 θ range	10 ~ 120°	
Step size/time	0.02°/40 sec (5,501)	
Max. Intensity (counts)	2,735	3,622
No. of reflections	31	31
N-P+C	5451	5449
R <sub>p</sub> (%)	14.7	12.0
R <sub>wp</sub> (%)	19.2	15.9
R <sub>exp</sub> (%)	10.1	9.76
R <sub>B</sub> (%)	10.9	8.54
S(GofF)	1.9	1.6
D-W	0.612	0.894
Esd*	3.690	2.742
<i>U</i>	0.42(3)	0.11(2)
<i>V</i>	-0.01(2)	0.06(1)
<i>W</i>	0.035(3)	-0.001(1)

\* Correction for local correlations (Bérar and Lelann, 1970)

어 불순물인 Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>가 생성되며, 이는 물에 녹는 성질을 갖고 있어 수세하여 제거한다. 그 후, 남은 분말을 건조시켜 LiOH 용액을 첨가하여 각각 650°C(CR650), 850°C(CR850)로 가열시켜 원하는 시료를 얻었다.

X-선 회절분석은 고분해능 X-선 회절기(High-resolution X-ray diffractometer) SIMENS D5005 기종을 사용하였다. 시료준비는 직경 1 cm의 홀을 가진 플라스틱 원반형 홀더에 폴리에틸렌(polyethylene) 필름을 부착하고 분말시료를 홀 내부에 스프레이로 점착하였다. 편향성(preferred orientation) 효과를 최소로 하기 위해 헤어스프레이를 사용하여 시료를 코팅하고 홀더를 분당 60 회의 속도로 회전시키면서 실시하였다. 실험 조건은 40 kV/25mA의 조건하에서 흑연 단색화 장치에 의한 CuKα 단일파장(λ=1.5406 Å)을 사용하여 스텝-스캔 방식으로 회절값을 기록하였다. 10~120° 2θ 구간에서 주사 간격 0.02°, 주사 시간은 40초로 각각 설정하였으며, 총 5,501개의 데이터가 기록되었다. 시료에 대한 X-선 회절 분석에 대한 실험조건은 Table 1에 나타내었다.

이 때, 2개 시료에 대한 최대 강도는 각각 2,735 (CR650)와 3,622 (CR850) 카운트(count)이었다. 리트벨트 계산의 최적 통계치를 얻기 위한 통상 회절선의 최대 강도가 3,000 카운트 이상을 권하고 있는데(Post and Bish, 1989), 650°C에서 합성된 시료가 대체적으로 850°C에서 합성된 시료에 비해 회절선의 강도가 다소 약함을 알 수 있으며, 최대강도 또한 3,000 카운트에 미치지 못하고 있다. 이는 리트벨트 계산 결과에도 영향을 미쳐 Table 1에서 보듯이 정확도(GofF)가 낮은 것을 알 수 있다.

리트벨트 구조계산에서는 DBW 프로그램(Wiles and Young, 1981)을 기반으로 개발되어 현재 윈도우 GUI 환경에서 작동하는 FullProf 2000 (Rodríguez-Carvajal, 2002)을 사용하였으며, 그래픽웨어 WinPLOTR (Roisnel and Rodríguez-Carvajal, 2002)으로 작도하였다. 계산에 참여한 초기 구조모델로는 Arai 등 (2000)과 Jansen & Hoppe (1973)의 단결정 데이터를 사용하였으며, 계산에 사용된 피크함수로는 Gauss와 Lorentz 함수의 혼합형태인 Pseudo-Voight (PV) 함수를 사

**Table 2.** Unit-cell parameters of LiMnO<sub>2</sub> and Li[Li<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>]O<sub>2</sub>

	LiMnO <sub>2</sub> ( <i>R</i> $\bar{3}m$ )		Li[Li <sub>1/3</sub> Mn <sub>2/3</sub> ]O <sub>2</sub> ( <i>C2/c</i> )	
	CR650	CR850	CR650	CR850
<i>a</i> (Å)	2.8520(2)	2.8504(1)	<i>a</i> (Å)	4.944(1)
<i>c</i> (Å)	14.248(2)	14.2371(7)	<i>b</i> (Å)	8.547(2)
<i>c/a</i>	4.994	4.995	<i>c</i> (Å)	9.642(6)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	100.40(1)	100.18(1)	$\beta$ (°)	99.54(3)
			<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	401.8(3)
				400.55(5)

용하였으며(Young and Wiles, 1982), 이 때 최대 반폭치(FWHM)는  $2\theta$ 가 변함에 따라 3개의 인자 *U*, *V*, *W*가 변하면서 계산 도중에 결정된다.

회절선 데이터에 대한 리트벨트 계산은 구조인자와 실험인자를 고정된 값에서 순차적으로 계산에 참여시키면서 인자의 수를 늘려나가는 방식으로 이루어졌다. 리트벨트 계산에 참여한 구조 변수로는 단위포, 원자좌표, 양이온의 자리점유율, 그리고 전체 등방성 변위인자(overall B, B<sub>eq</sub>) 등이며, 실험변수로는 0점 조준인자, 6개의 기저선(background) 함수인자, 스케일인자, 편향성인자, 회절선의 형태함수, 및 비대칭도인자 등이다. 회절선의 비대칭도는 리트벨트 함수(Rietveld, 1969)를 사용하여 29° 이하에서만 보정하였다. 2종류의 리튬 양극소재에 대한 리트벨트 계산 결과를 나타내는 R지수(R-index)와 계산된 단위포 값은 각각 Table 1과 Table 2에 정리하였다.

한편, 합성된 리튬 양극소재에 대한 정확한 화학조성을 구하기 위해 화학분석을 실시하였다.

## 결과 및 토론

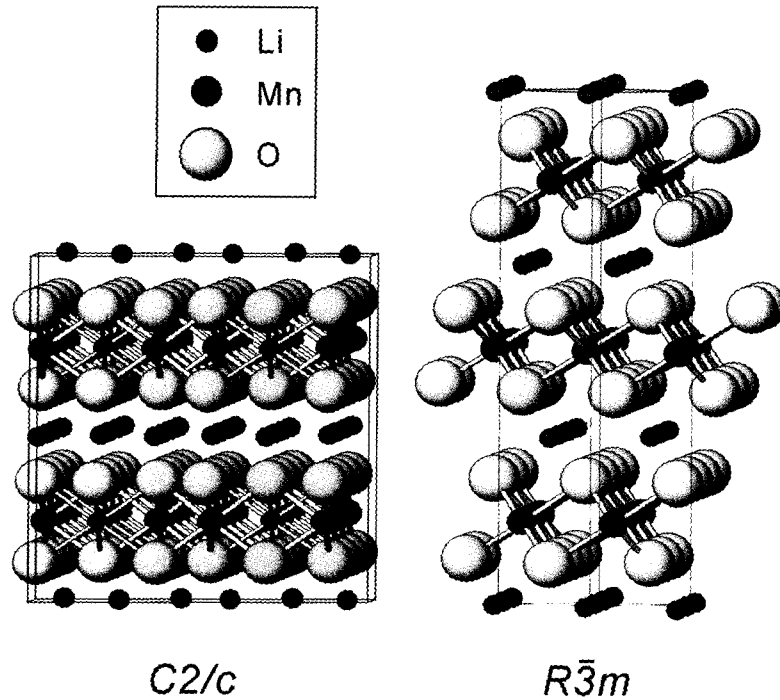
기존에 구조가 밝혀진 천연광물에 대한 연구와는 달리, 통상 합성된 물질에 대해서는 원하는 구조가 생성되었는지 또는 단일상으로 존재하는지 아니면 불순물이 포함된 여러 개의 상이 공존하는지에 대한 사전 검토가 필요하다. 이는 리트벨트 구조 계산이 성공적으로 수행되기 위해서도 반드시 거쳐야할 필수적 과정이다. 따라서 합성된 리튬 양극 소재에 대한 층상구조의 존재유무와 단일상인지의 여부를 알기위해 이론적으로 계산된 패턴과의 비교 연구가 필요하다.

밝혀진 대로 LiCoO<sub>2</sub>와 마찬가지로 Li[Li<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>]O<sub>2</sub> (또는 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>)는 층상 구조를 보여준다(Fig. 2의 오른쪽). 리튬만으로 이루어진 하나의 층과 전이금속 Mn을 포함하는 하나의 층이

서로 교호하고 있으며, 이들 사이에 산소의 층이 놓여 서로 분리시키고 있는 구조이다. 다만 Li[Li<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>]O<sub>2</sub>의 경우 전이금속 층에는 Co만 있어 완벽한 층상구조를 이루지만, Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>의 경우 실질적으로 전이금속 층은 1/3 Li과 2/3 Mn의 비율로 같은 구조자리를 점유하고 있으며(구조식의 Li<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>으로 표현), 전이금속 층 내의 Li : Mn의 비가 1 : 2를 갖는 치환질서를 유지함으로써 거대격자(superlattice) 구조가 발생하게 된다. 그 결과 높은 대칭성을 보여주는 육방정계(공간군 *R* $\bar{3}m$ )에서 대칭도가 낮은 단사정계(*C2/c*)로 바뀌게 된다(Fig. 2의 왼쪽). 이와 같은 현상은 층상구조를 갖는 Na<sub>2/3</sub>[Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>]O<sub>2</sub>와 Li<sub>2/3</sub>[Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>]O<sub>2</sub>의 합성에서도 Ni와 Mn의 치환질서에 의한 거대격자 구조가 발생하고 있는 사실들이 각각 Paulsen 등(2000a)과 Lu 등(2000)의 연구에서도 발견된다. 그 결과 층상구조 물질에서 전이금속이 일정비율로 치환되면서 거대격자가 발생하여 X-선 회절패턴에서 층상구조에 의한 회절과 거대격자 구조에 의한 회절이 동시에 발생하여 2종류의 상들이 공존하는 것처럼 보이게 된다. 따라서 리트벨트 구조 계산에는 각기 다른 구조의 2종류의 상을 함께 고려하여야 한다.

Fig. 3은 각각 650와 850°C에서 합성된 리튬 양극 소재의 X-선 회절 패턴을 보여준다. 우선 다른 두 종류의 온도에서 얻어진 시료의 회절패턴을 살펴보면, 고온상(CR850)이 저온상(CR650)보다 회절선의 발달이 우수하여 결정도가 더 진행된 것임을 알 수 있다. 이는 X-선 회절 실험시 동일조건(step size/time = 0.02°/40 sec)으로 데이터를 수집하였지만 최대 회절선 강도도 저온상이 상대적으로 낮은 결과를 가져왔으며, 이는 향후 리트벨트 구조 계산에도 영향을 미칠 것으로 생각된다.

Fig. 3의 오른쪽 상단부의 회절패턴은 Li[Li<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>]O<sub>2</sub>의 층상구조(*R* $\bar{3}m$ )의 회절선(LiMnO<sub>2</sub>, 점



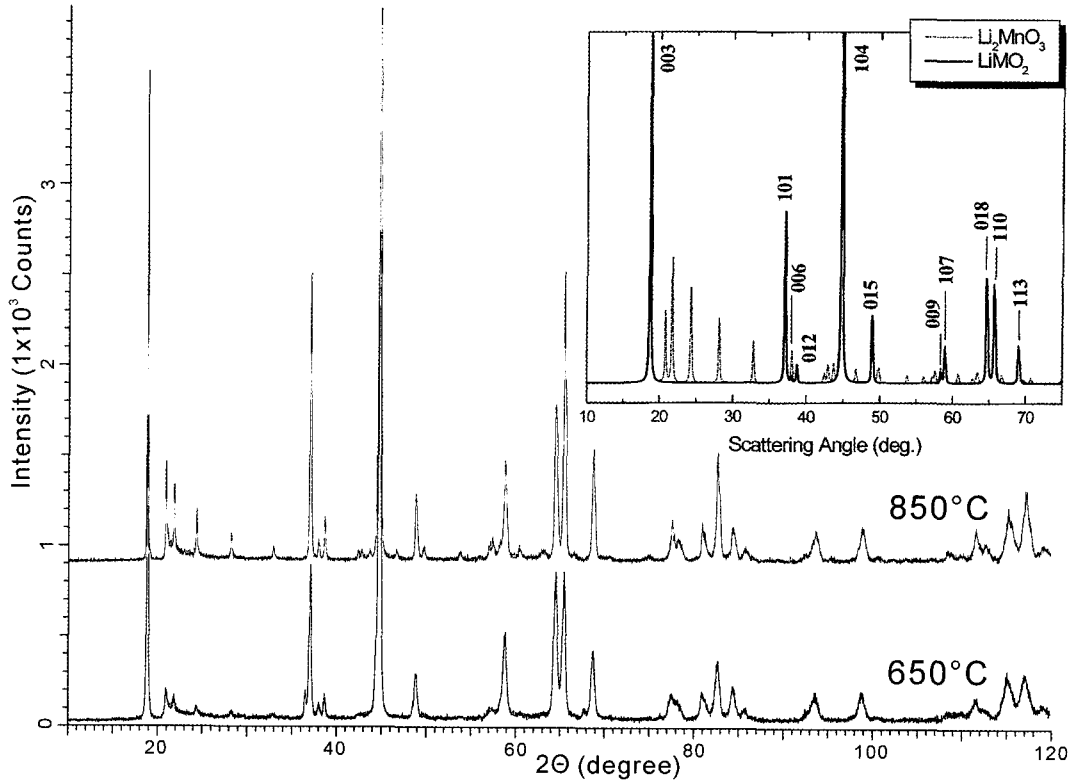
**Fig. 2.** Structure of  $\text{LiMnO}_2$  (right) and  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$  ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ) (left). Superlattice ordering of Li and Mn in transition-metal layer results in reducing the symmetry of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  from  $R\bar{3}m$  (right) to  $C2/c$  (left).

선)과 거대격자 구조( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ,  $C2/c$ )에 의한 회절선의 복합상을 보여주고 있다(Lu *et al.*, 2002). Fig. 3에서 보듯이, X-선 회절 분석에서 얻은 합성된 리튬 양극 소재의 회절 패턴과 상단부의 박스 내의  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 의 이론적인 패턴과 비교하여 전 회절 구간에 걸쳐 매우 잘 일치하고 있는 것을 알 수 있다. 이렇게 비교해 봄으로써 합성된  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-x-y}\text{Cr}_y]\text{O}_2$  양극 소재가 층상구조를 갖고 있으며, 전이금속 층의 여러 이온들의 치환에 의해 거대격자 구조가 발생하였음을 짐작할 수 있다.

한편, Lu 등(2002)의 연구에 의하면, X-선 회절 패턴의 특성상 스피넬 구조와 층상구조가 매우 유사하게 나타나며 이 둘 두 구조의 패턴상의 차이를 구별할 필요성을 지적하고 있다. 주 회절선인 4.75 Å(003), 2.43 Å(101), 및 2.028 Å(104) 등 전반적으로 두 구조가 매우 유사한 회절 패턴을 보여주지만, 65° 부근의 2개의 회절선 1.4436 Å(018)과 1.4253 Å(110)으로 스피넬 구조(한개의 회절선만 있음)와 구별되는데, Fig. 3에서는 이로써 차별화되는 층상구조의 특징을 보여준다.

20~35° 사이의 5개 회절선과 주요 회절선인 2.03 Å(104)가 놓인 45° 전후의 작은 회절선들은 Li와 Mn의 치환질서에 의한 거대격자의 발생으로 인한  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 의  $C2/c$ 의 회절 패턴을 나타낸다.

따라서 이에 근거하여 리트벨트 계산에서는 공간군  $R\bar{3}m$ 을 갖는 층상형  $\text{LiMnO}_2$ 와 공간군  $C2/c$ 를 갖는 거대격자 구조  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (Massarot *et al.*, 1997)를 함께 참여시켰다. Fig. 4는 시료 CR850의 리트벨트 계산 결과를 나타내었다. 여기서 관측 패턴(Observed)은 X-선 회절 실험데이터이고, 계산 패턴(Calculated)은 이론적으로 계산한 데이터이며, 차이(Residuals)는 두 데이터의 차이를 나타내었다. Fig. 4에서 보듯이, 두 회절 패턴 간에 회절선의 누락이 전혀 없이 잘 일치하고 있으며, Residuals의 차이가 거의 없는 것으로 보아 fitting이 비교적 잘 이루어진 것으로 보인다. 한편, 수직바는 브래그 회절선(Bragg reflection)의 위치를 나타내는 것으로 위쪽 수직바는 층상형 구조  $\text{LiMnO}_2$ 에 의한 것이며, 아래쪽의 무수히 많은 수직바는 거대격자 구조의  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 에 의한



**Fig. 3.** Observed X-ray diffraction patterns of  $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{Cr}_y]\text{O}_2$  for 650°C (CR650) and 850°C (CR850), respectively. For comparison, the calculated pattern of  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$  is shown in upper right corner, where dashed line represents reflections of superlattice ordering of Li and Mn in the transition-metal layer (Lu *et al.*, 2002).

회절선의 위치를 각각 나타낸 것으로 2개의 상이 공존하고 있음을 보여준다.

리트벨트 계산 결과를 나타내는 리트벨트 지수 (Sakata and Copper, 1979)를 살펴보면(Table 1), 리트벨트 구조계산 후 이론적으로 예상되는 지수 ( $R_{\text{exp}}$ : expected R)는 CR650과 CR850 각각에 대해 10.9와 8.54%를 보여주며, 가중치 지수( $R_{\text{wp}}$ : weight pattern R)는 각각 19.2와 15.9%를 보여준다. 여기서  $R_{\text{wp}}$  값의 크기가 중요한 것이 아니라  $R_{\text{exp}}$ 에 대한  $R_{\text{wp}}$ 의 비교인데, fitting의 양호, 불량 정도를 지시하는 S값(Goodness of fitness)으로 나타내며 각각 1.9와 1.6이 얻어졌다. 통상 리트벨트 계산 결과 1.5 내외의 값이 이상적인 것으로 알려져 있는데(Post and Bish, 1989), CR850에 대한 리트벨트 계산은 아주 양호한 fitting을 지시한다. 이에 비해 CR650은 수많은 리트벨트 계산 결과에 비추어 볼 때, 수용하는 범위를 크게 벗

어나지는 않지만 다소 높은 오차를 보여주는 것은 앞서 밝힌 대로 상대적으로 낮은 결정도와 최대 회절선 강도가 3,000 카운트 이하의 값을 갖는데 기인하는 것으로 사료된다. 브락R( $R_B$ ) 값 역시 10.9, 8.54%를 각각 보여주는데 같은 결과를 보여주고 있다.

리트벨트 구조 계산 결과 리튬 양극 재료의 단위포는 Table 2에 정리하였다. 층상구조( $\text{LiMnO}_2$ )는 육방정계로서 공간군  $R\bar{3}m$ 를 가지며, CR650에 대하여는  $a=2.8520(2)\text{\AA}$ ,  $c=14.248(2)\text{\AA}$ ,  $V=100.40(1)\text{\AA}^3$ , CR850에 대하여는  $a=2.8504(1)\text{\AA}$ ,  $c=14.2371(7)\text{\AA}$ ,  $V=100.18(1)\text{\AA}^3$ 으로 각각 결정되었다.  $c/a$ 의 비는 각각 4.994, 4.995로 계산된다. 단위포의 크기로 보아 온도 차에 따른 두 시료사이의 차이는 거의 없다고 보아도 무방하다. 그리고 함께 공존한 거대격자 구조( $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ )는 단사정계의 공간군  $C2/c$ 로서 단위포는 CR650

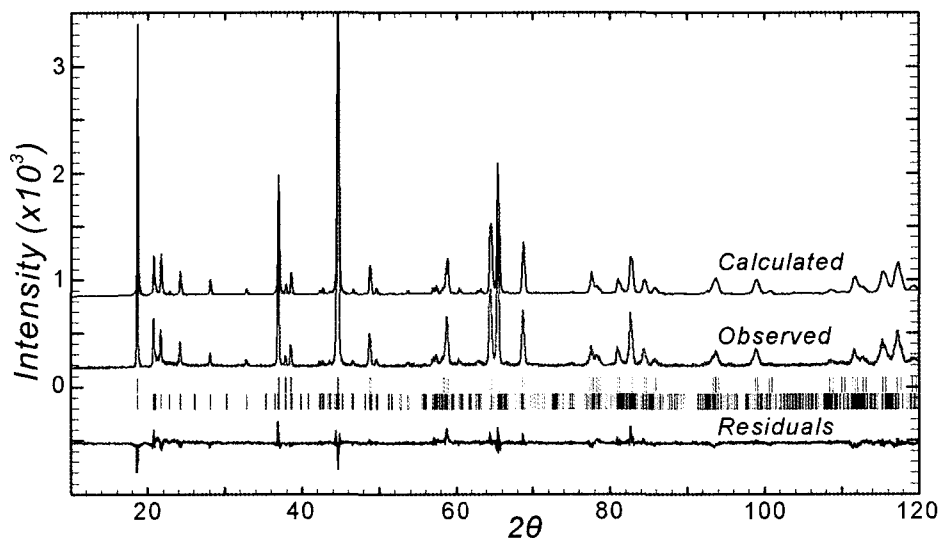


Fig. 4. Observed and calculated X-ray diffraction pattern and residuals for cathode material  $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{Cr}_y]\text{O}_2$  (CR850). Vertical bars indicate Bragg reflections of  $\text{LiMnO}_2$  (upper) and  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$  (lower).

Table 3. The element analysis and chemistry of cathode material  $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{Cr}_y]\text{O}_2$

	Atomic%				Rietveld Stoichiometry	Measured Stoichiometry
	Li	Mn	Cr	Na	(O=2)	(O=2)
CR650	8.73	41.4	6.45	-	$\text{Li}[\text{Li}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}]$	$\text{Li}[\text{Li}_{0.35}\text{Mn}_{0.56}\text{Cr}_{0.09}]$
CR850	7.82	40.3	8.00	0.013		$\text{Li}[\text{Li}_{0.27}\text{Mn}_{0.61}\text{Cr}_{0.13}]$

은  $a=4.944(1)\text{\AA}$ ,  $b=8.547(2)\text{\AA}$ ,  $c=9.642(6)\text{\AA}$ ,  $\beta=99.54(3)^\circ$ ,  $V=401.8(3)\text{\AA}^3$ , CR850은  $a=4.9391(2)\text{\AA}$ ,  $b=8.5438(5)\text{\AA}$ ,  $c=9.6242(9)\text{\AA}$ ,  $\beta=99.505(6)^\circ$ ,  $V=400.55(5)\text{\AA}^3$ 으로 각각 계산되었다.

자리점유율 계산에 의해 Li:Mn의 비는 31.2% : 68.8%이며, 이로부터 단순하게 계산한 구조적 화학식은  $\text{Li}(\text{Li}_{0.3}\text{Mn}_{0.7})\text{O}_2$ 가 된다. 실제 화학분석 자료(Table 3)에 의하면 CR650에는 Li가 8.73%, Mn이 41.4%, 및 Cr이 6.45%, 그리고 CR850에는 Li가 7.82%, Mn이 40.3%, Cr이 8%, 그리고 미량의 Na(0.013%)가 함유되어 있다. 이로부터 화학 조성을 재계산하면 CR650은  $\text{Li}[\text{Li}_{0.35}\text{Mn}_{0.56}\text{Cr}_{0.09}]\text{O}_2$ , CR850은  $\text{Li}[\text{Li}_{0.27}\text{Mn}_{0.61}\text{Cr}_{0.13}]\text{O}_2$ 로 각각 결정되었다. 단결정법과는 달리 리트벨트 계산에서는 동일한 구조자리에 치환 가능한 여러 이온을 함께 고려하는 계산은 통상적으로 성공하기 어렵기 때문에 한 종류의 이온만을 참여시키게 되고, 그 결과 계산된 자리점유율로 나머지 치환 가능한 다른 한 종류의 원소만을 고려하게 된다. 실제

이번 시료 계산에서는 전이금속 자리에 모두 Mn 이온을 참여시켜 계산한 후, 자리점유율로부터 7 : 3의 비율을 얻어 Li을 30%로 고려하였다. Table 2에서 보듯이, 화학분석치에서 구해진 소량의 Cr 조성을 고려하더라도 리트벨트 분석 결과는 화학 분석치와 큰 차이를 보이지 않는 것을 알 수 있다.

### 결론

이번 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 공침법에 의한 합성으로 층상구조를 갖는 리튬2차전지 양극 재료를 얻을 수 있었다. X-선 회절패턴을 살펴보면 650°C(CR650)에서 소결된 시료보다 보다 높은 온도인 850°C(CR850) 조건에서 만들어진 시료가 다소 좋은 결정도를 보여 준다. 또한  $\text{LiMnO}_2$ 의 층상구조에는 전이금속 층의 Li와 Mn의 치환질서에 의해 거대격자 구조  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 가 관찰된다.

2) 리트벨트 구조분석 결과,  $R_{wp}/R_{exp}$  값은 CR650



과 CR850에 대해 각각 19.2%/10.1%, 15.9%/9.76%를 보여주며,  $R_B$ 값은 각각 10.9%, 8.54%, 그리고  $S(\text{Gof})$ 값은 각각 1.9, 1.6으로 계산되었다. 모든 R지수의 값으로 미루어 리트벨트 계산이 비교적 정확하게 이루어졌으며, 결정도가 높은 고온의 시료가 저온 시료보다 보다 좋은 결과를 나타낸다.

3) 층상구조의  $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{Cr}_y]\text{O}_2$ 는 공간군은  $R\bar{3}m$ 으로 단위포는 CR650이  $a=2.8520(2)\text{\AA}$ ,  $c=14.248(2)\text{\AA}$ ,  $V=100.40(1)\text{\AA}^3$ 이며, CR850은  $a=2.8504(1)\text{\AA}$ ,  $c=14.2371(7)\text{\AA}$ ,  $V=100.18(1)\text{\AA}^3$ 으로 각각 계산되었다.

4) 화학분석치로부터 화학조성을 재계산하면 CR650은  $\text{Li}[\text{Li}_{0.35}\text{Mn}_{0.56}\text{Cr}_{0.09}]\text{O}_2$ , CR850은  $\text{Li}[\text{Li}_{0.27}\text{Mn}_{0.61}\text{Cr}_{0.13}]\text{O}_2$ 으로 계산되며, 리트벨트법으로 구해진 구조적 화학식은  $\text{Li}(\text{Li}_{0.3}\text{Mn}_{0.7})\text{O}_2$ 이다. 소량의 Cr 분석치를 고려하여 두 분석법을 비교하면 거의 같은 결과를 얻었다.

5) 향후 공침법을 적용함에 있어 pH, 전구체의 농도, 온도, 혼합속도, 분위기, 용매의 종류 등이 생성분말의 모양, 크기, 입도분포, 구형의 2차입자의 구조 등에 큰 영향을 주는 것으로 알려지는데 이들 요인들을 조절함으로써 보다 다양한  $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}]\text{O}_2$ 의 제조가 가능할 것이다.

6) 이번 연구는 공침법에 의한 합성한 시료의 일차적인 층상구조의 확인에 주안점을 두었지만, 리튬 양의 변화에 따른 단위포 등 구조 상수 변화와 전기화학적 특성 파악 및 처음 합성된 시료와 100 cycle 충·방전 후의 X-선 패턴을 비교함으로써 가역반응에 의한 구조적 안정성 등이 검토되어야 할 것이다.

## 참 고 문 헌

- Arai, H., Tsuda, M., and Sakurai, Y. (2000) Lithium nickelate electrodes with enhanced high-temperature performance and thermal stability. *J. Powder Sources*, 90, 76-81.
- Bérar, J.F. and Lelann, P. (1991) E.S.D's and estimated probable error obtained in Rietveld refinement with local correlations. *J. Appl. Cryst.*, 24, 1-5.
- Jansen, M. and Hoppe, R. (1973) Zur Kenntnis der Na Struktur Familie: neue Untersuchungen an  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . *Zeit. Anorgan. Allgemeine Chemie*, 397, 279-289.
- Lu, Z., Beaulieu, L.Y., Donaberger, R.A., Thomas, C.L., and Dahn, J.R. (2002) Synthesis, structure, and electrochemical behavior of  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ . *J. Electrochem. Soc.*, 149, A778-A791.
- Lu, Z., Donaberger, R.A., and Dahn, J.R. (2000) Superlattice ordering of Mn, Ni, and Co in layered alkali transition metal oxides with P2, P3, and O3 structures. *Chem. Mater.*, 12, 3583-3590.
- Lu, Z. and Dahn, J.R. (2001) The effect of Co substitution for Ni on the structure and electrochemical behavior of T2 and O2 structure  $\text{Li}_{2/3}[\text{Co}_x\text{Ni}_{1/3-x}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ . *J. Electrochem. Soc.*, 148, A237-A240.
- Lu, Z., MacNeil, D.D., and Dahn, J.R. (2001) Layered cathode materials  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}]\text{O}_2$  for lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Solid-State Lett.* 4, A191-A194.
- MacNeil, D.D., Christensen, L., Landucci, J., Paulsen, J.M., and Dahn, J.R. (2000) An autocatalytic mechanism for the reaction of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  in electrolyte at elevated temperature. *J. Electrochem. Soc.*, 147, 970-979.
- Massarott, V., Bini, M., Capsoni, D., Altomare, A., and Moliterni, A.G.G. (1997) Ab initio structure determination of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  from X-ray powder diffraction data. *J. Appl. Cryst.*, 30, 123-127.
- Numata, K., Sasaki, C., and Yamanaka, S. (1999) Synthesis and characterization of layer structured solid solutions in the system of  $\text{LiCoO}_2$ - $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . *Solid State Ionics*, 117, 257-263.
- Paulsen, J.M. and Dahn, J.R. (2000) O2 structure  $\text{Li}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ : A new layered cathode material for rechargeable lithium batteries II. Structure, composition, and properties. *J. Electrochem. Soc.*, 147, 2478-2485.
- Paulsen, J.M., Larcher, D., and Dahn, J.R. (2000a) O2 structure  $\text{Li}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ : A new layered cathode material for rechargeable lithium batteries III. Ion exchange. *J. Electrochem. Soc.*, 147, 2862-2867.
- Paulsen, J.M., Thomas, C.L., and Dahn, J.R. (2000b) O2 structure  $\text{Li}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ : A new layered cathode material for rechargeable lithium batteries I. Electrochemical properties. *J. Electrochem. Soc.*, 147, 861-868.
- Post, J.E. and Bish, D.L. (1989) Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray diffraction data. In: Bish, D.L. and Post, J.E. (eds.) *Modern Powder X-ray Diffraction*, Chap. 9. Review in *Mineral.*, 20, 277-308.
- Rietveld, H.M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structure. *J. Appl. Cryst.*, 2, 65-71.

- Rodríguez-Carvajal, J. (2002) An Introduction to the Program FullProf 2000 (Version July 2001) (PDF electronic manual). Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), France.
- Roisenel, T. and Rodríguez-Carvajal, J. (2002) Win PLOTR, a Graphic Tool for Powder Diffraction (PDF electronic manual). Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), France.
- Sakata, M. and Cooper, J.J. (1979) An analysis of the Rietveld profile refinement method. *J. Appl. Cryst.*, 12, 554-563.
- Wiles, D.B. and Young, R.A. (1981) A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns. *J. Appl. Cryst.*, 14, 149-151.
- Young, R.A. and Wiles, R.A. (1982) Profile shape functions in Rietveld refinements. *J. Appl. Cryst.*, 14, 430-438.
- Young, R.A. (1993) *The Rietveld Method*. Oxford Univ. Press, Oxford.
- 
- 2003년 7월 28일 원고접수, 2003년 9월 8일 게재승인.