

PMMA 구를 주형으로 이용한 3DOM 전극 구조체의 제조

서경수 · 정하균[†] · 손용근*

한국화학연구원 화학소재연구부 형광물질연구팀
*성균관대학교 화학과

Fabrication of Three-dimensionally Ordered Macroporous Electrode Materials by Using PMMA Template

Kyoung Soo Seo, Ha-Kyun Jung[†] and Yongkeun Son*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, P. O. Box 107,
Yuseong, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Chemistry, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(2004년 7월 19일 받음, 2004년 8월 16일 최종수정본 받음)

Abstract Three-dimensionally ordered macroporous (3DOM) structures of the LiCoO_2 electrode materials for Li secondary batteries were fabricated by using the close-packed arrays of PMMA spheres served as templates. In order to successfully fabricate the cathode materials with highly ordered array form, the metal citrates were applied to new precursors. The precursor/template composites were prepared by the infiltration with metal citrate precursors into the voids of template. By removing the PMMA templates, then, the inverse opal structures with the uniform pores of narrow size distribution were resulted. It was confirmed that the 3DOM LiCoO_2 material is to take a single phase of rocksalt ($R\bar{3}m$) structure. In addition, 3DOM LiNiO_2 and LiMn_2O_4 cathode materials were fabricated using an identical preparation procedure. Also, the morphology of the 3DOM cathode materials calcined at 500°C to 700°C was observed by scanning electron microscope.

Key words electrode material, cathode, macroporous, colloidal crystal template, PMMA.

1. 서 론

휴대용 전기·전자기기의 소형화, 경량화 및 고성능화 추세에 따라 에너지 밀도가 높은 고효율의 특성을 갖는 리튬이온전지의 필요성이 크게 부각되고 있다. 리튬이온전지는 기본적으로 양극재료(Cathode materials), 전해질, 분리막, 음극재료(Anode materials)로 구성되는데, 전지 성능이 특히 전극재료의 특성에 의해 크게 좌우되기 때문에 새로운 전극물질의 개발과 기존 전극물질의 특성을 향상시키려는 연구들이 활발히 진행되고 있다.¹⁻³⁾ 양극재료는 높은 에너지 밀도, 충방전시의 가역성, 전해질에 대한 화학적 안정성을 충족할 수 있어야 하며, 충/방전시 부피변화가 크지 않아야 한다. 이와 같은 조건을 만족시키는 재료로는 전이금속 산화물이 있으며 대표적으로 층상암염구조($R\bar{3}m$)의 LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 및 스피넬 구조를 갖는 LiMn_2O_4 가 알려져 있다.⁴⁾ 이러한 양극재료들은 이제까지 주로 고상합성법으로 제조되어 왔지만, 이 방법으로 얻어지는 양극 분말은 높은 온도에서

열처리하는 과정으로 인하여 대체적으로 입자크기가 매우 크고 입자들 간의 응집이 초래되기 쉽다. 일반적으로 전극재료의 입자크기 및 표면 형상 등은 전기화학적 물성에 영향을 미치는 중요한 요인이 되며, 특히 Li^+ 이온의 확산속도에 많은 영향을 주게 된다. 보통 큰 입자크기를 갖는 경우 입자표면을 통한 입자 내부로의 Li^+ 이온의 확산이 원활하지 못해 Li^+ 이온의 탈리·삽입이 느려지며 농도분극이 일어나 결국 방전전압의 저하를 가져오게 된다. 또한, Li^+ 이온 확산의 어려움은 최종적으로 용량의 감소 뿐 아니라 빠른 방전(높은 방전 전압) 속도에서 전기 화학적 물성의 저하를 초래하게 되는 원인이 된다.⁵⁾ 그러므로 큰 입자크기를 갖는 전극물질은 주기적으로 고효율의 에너지가 요구되는 장치의 에너지 공급원으로 적용하기엔 적합하지 않다고 할 수 있다. 그래서 양극재료를 보다 큰 표면적을 갖는 서브미크론 크기의 미립 분말로 제조하기 위하여 졸-겔법, 침전법, 수열합성법, 분무건조법 등 다양한 합성방법들이 제안되었다. 즉, 분말 입자의 크기를 작게 제어함으로써 입자 자체의 벌크 확산 뿐 아니라 입자와 입자간의 결정계면 확산의 증가로 인한 전기 화학적 물성 향상이 기대되기 때문이

[†]E-Mail : hakyun@kRICT.re.kr

다.^{6,9)}

최근에 필터, 센서, 촉매, 연료전지 등 여러 분야에 응용하기 위하여 3차원의 주기적 거대 기공구조(Three-dimensionally ordered macroporous structure; 이하 3DOM)를 갖는 금속, 칼코겐화물, 금속 산화물 및 유기 고분자물 등의 제조에 관한 연구가 활발히 이루어져 왔다.¹⁰⁻¹²⁾ 3DOM 구조를 갖는 양극재료를 리튬이온전지에 실제 적용하려면 낮은 용량 밀도와 쉽게 부서질 수 있는 구조적으로 약한 강도 등이 아직 극복되어야 하겠지만, 양극재료가 3DOM 구조체로 만들어진다면 상당한 장점들이 제공될 수 있다. 우선, 전극과 전해질 사이에 넓은 접촉면적을 형성함으로써 전형적인 세라믹 분말을 사용하는 것 보다 전류밀도를 크게 낮출 수 있다. 또한, 연속적인 네트워크의 골격 구조로 인하여 양극 입자들이 골격으로부터 분리되는 것을 최소화시킬 수 있어 안전문제가 효과적으로 제어될 수 있다. 그리고 리튬이온의 이동을 증대시킬 수 있으며 3차원적으로 동일한 채널을 형성시킴으로써 농도 분극의 영향을 감소시킬 수 있다. 실제로 전극물질의 3DOM 구조체에 관련하여 J. Sakamoto는 polystyrene (이하 PS) 구(Spheres)를 주형(Template)으로 이용하여 졸-겔 합성법으로 3DOM V_2O_5 를 제조하였다. 그들은 매크로포러스의 V_2O_5 구조체화 됨으로써 개선된 물질이동 특성이 빠른 방전(높은 방전 전압) 속도에서 보다 큰 용량(Capacity)을 유도한다고 보고하였다.¹³⁾ 또한 H. Yan은 poly(methyl methacrylate) (이하 PMMA) 구를 주형으로 이용하여 침전 방법으로 3DOM $LiNiO_2$ 를 제조하였다.¹⁴⁾ 3DOM 구조체의 제조에서는 먼저 PMMA, PS 혹은 실리카 콜로이드를 중력침강(Gravity sedimentation), 원심력(Centrifuge) 또는 여과(Filtration) 방법 등을 이용하여 자기조립(Self-assembly)을 통해 주형으로 만들어진다. 이 주형은 74%의 충전밀도를 갖는 입방 최밀 충전 구조나 면심 입방 구조로 일정하게 배열하게 되고 그 사이 26%의 빈 공간은 골격을 형성시킬 물질들로 채워지게 된다. 그 다음 원래의 콜로이드 구들은 열처리시키거나 용매를 이용한 추출을 통해 제거되고 오팔(Opal)의 역구조인 3DOM 구조체로 남게 된다. 콜로이드 주형을 이용하는 방법은 주형을 형성하는 구의 크기를 다르게 함으로써 3DOM 구조체의 기공 크기를 조절할 수 있다는 장점이 있다.¹⁵⁾ 이제까지 보고된 3DOM 구조체의 금속산화물을 만드는 제조방법들은 금속 알콕시드를 가수분해시키는 졸-겔법, 금속염을 침전제로 침전시키는 염-침전(Salt-precipitation)법 그리고 나노입자를 주형의 빈 공간에 삽입시키는 콜로이드 분산(Colloidal dispersion) 방법 등이 있다.¹⁶⁻¹⁸⁾ 하지만 이 방법들은 3DOM 구조체의 화학적 조성을 이루는 성분에 대해 전구체를 선택 가능한 몇 가지 물질들로 제한된다. $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$ 등의 3DOM 구조체 제조에

대하여, 졸-겔법의 경우에는 각 전이금속의 적합한 알콕시드 전구체를 구하기 어렵기 때문에 적용할 수 없고, 염-침전법의 경우에도 주형 내에서 전이금속 성분과 리튬 성분을 화학양론비를 유지하면서 공침시키기 어려운데다가 다단계의 주입과정으로 인한 구조체의 붕괴 등 물리적 손상이 커진다는 단점이 있다. 또한 수 나노미터 크기를 갖는 위의 양극물질들이 합성되었다는 보고도 없기 때문에 콜로이드 분산 방법을 적용하기도 어렵다.

본 연구에서는 리튬이온전지용 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ 및 $LiMn_2O_4$ 양극재료들을 3DOM 구조체로 제조하는 것에 초점을 맞추었다. 이를 위해 각 금속염들과 시트르산을 반응시켜 용해성이 좋은 복합 금속 시트르산염을 제조하여 전구체로 사용하였다. 전구체 용액을 콜로이드 주형에 침투시키고 열처리로 주형을 제거하여 3DOM 구조체를 제조하였다. 결과적으로 이 방법은 이성분계 산화물들인 양극재료들을 3DOM 구조체로 제조하는 일단계 공정이기 때문에 다공성 구조체의 균열을 최소화시킬 수 있으며 농도에 따라 기벽의 두께를 조절할 수도 있다. 한편, 제조된 3DOM 양극물질들에 대하여 열분해 거동, 결정상 및 형상 등이 조사되었다.

2. 실험 방법

단분산 PMMA 구들은 이전에 보고된 문헌¹⁹⁾에 제시되어 있는 방법(surfactant-free emulsion polymerization)에 따라 JUNSEI사의 Methyl methacrylate로부터 $K_2S_2O_8$ 을 개시제로 사용하여 직경 325 ± 5 nm의 균일한 크기로 합성되었다. 이 콜로이드 구들을 분리 세척하고 5-7일 동안 중력침강시켜 오팔 구조의 주형을 제조하였다. 3DOM 양극 구조체의 전구물질로 사용할 금속원료로는 SHOWA사의 $LiOH \cdot H_2O$ (99%), Sigma-Aldrich사의 $Co(OH)_2$ (95%)와 $Ni(OH)_2$, KOJUNDO사의 MnO (99.9%)를 각각 사용하였다. 그리고 금속 착물을 형성시키기 위해 JUNSEI사의 Citric acid monohydrate, $C_7H_8O_7 \cdot H_2O$ (99%)를 사용하였다. 먼저 1 M 농도가 되도록 20 mL의 증류수에 적당량의 시트르산을 용해시킨 후 $LiOH \cdot H_2O$ 를 서서히 첨가하여 반응시켰다. 그리고 이 리튬용액에 $Co(OH)_2$ (95%)나 $Ni(OH)_2$ 를 서서히 첨가한 후 70~80°C까지의 온도범위에서 가열하여 금속 시트르산염을 제조하였다. 이때 Li:Co의 비는 1:1, Li:Ni는 1.03:1의 몰비로 하여 각각 반응시켰다. 망간을 포함하는 (Li,Mn)-citrate를 합성하기 위한 과정은 전술한 방법과 거의 유사하나 Mn^{2+} 에서 Mn^{3+} 로의 산화를 방지하기 위하여 환원제로 Sigma-Aldrich사의 L-ascorbic acid를 소량 첨가하여 질소 분위기(50 cc/min) 중에서 가열하여 (Li, Mn)-citrate를 합성하였다. 합성된 전구체 용액들에 메탄올, 에탄올 또는 초산을 첨가함으로써 주형의 젖음성(Wettability)을 증진시

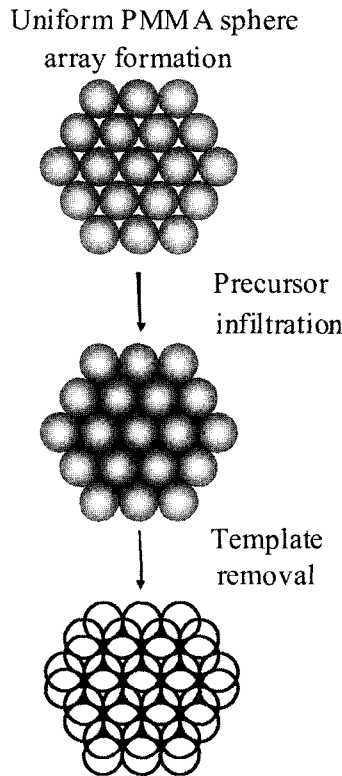


Fig. 1. Schematic diagram for manufacturing of 3DOM cathode materials.

켜 용액의 침투를 원활하게 하였다. PMMA 주형에 전구체 용액이 완전히 침투되도록 피펫을 사용하여 천천히 주입하고 실온의 진공 데시케이터 속으로 옮겨 24시간 동안 건조하였다. 얻어진 전구체/주형 복합체(precursor/template composites)들은 공기와 산소 분위기 중에서 열처리하여 3DOM 양극 구조체들로 제조되었다. 3DOM 구조체를 제조하는 공정의 기본적 개념도를 Fig. 1에 나타내었다. 제조된 시료들에 대하여 Dupont사의 SDT-2960 열분석기를 사용하여 열분해 거동을 조사하였고, 열처리 조건에 따른 결정상 변화를 확인하기 위해 Rigaku사의 DMAX-33로 X선 회절분석을 수행하였다. 그리고 제조된 양극물질의 결정립의 크기 및 형상을 확인하기 위해서 JEOL사의 JSM 840-A 주사전자현미경과 Omega사의 Zeiss Em 912 투과전자현미경을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

전구체는 열처리에 의해 용융과정 없이 직접 산화물로 분해될 때 골격 구조의 붕괴가 없는 3DOM 구조체를 얻는데 좋으며 또한, 용이하게 단일상의 복합 산화물로 전환되어야 할 것이다. Fig. 2는 3DOM LiCoO_2 를 제조하기 위한 전구체인 (Li,Co)-citrate의 열처리 온도에 따른

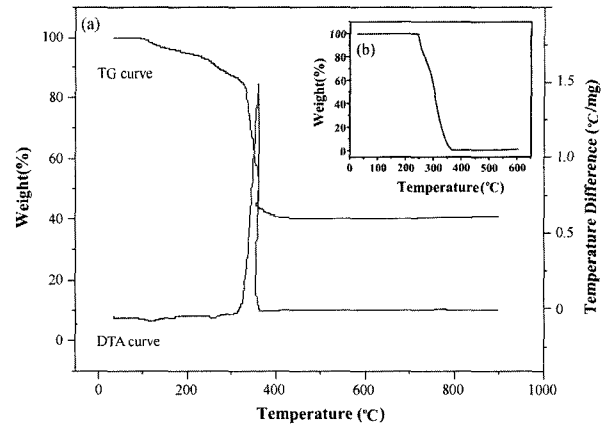


Fig. 2. TG/DTA curves for (a) (Li, Co)-citrate and (b) PMMA template.

열분해 거동을 조사하기 위해, $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 실온으로부터 900°C 까지 열 중량 및 시차 열분석을 실시한 결과를 나타낸 것이다. 그리고 Fig. 2(b)는 주형으로 사용한 PMMA만의 열 중량분석 곡선이다. 열 중량분석 곡선에서 전구체는 산화물로 완전히 전환되기까지 세 부분의 중량 감소를 보이고 있다. 한편, 시차열분석 곡선에서는 거의 동일한 온도 영역에서 두 개의 흡열피크와 하나의 발열피크가 관찰된다. 약 100°C 근방에서 시작되는 첫 번째 중량 감소는 (Li,Co)-citrate 전구체 분말에 함유된 수분의 증발로부터 유래하는 것으로 보이는데 이는 시차열분석 곡선 중 120°C 부근의 약한 흡열피크에 의해 지지된다. 시차 열분석 곡선의 260°C 부근에서 나타나는 약한 흡열피크에 일치하는 열 중량분석 곡선의 두 번째 중량 감소는 전구체로부터 수분의 이탈(Dehydration)에 기인한 것으로 판단된다. 350°C 부근에서 크게 나타나는 열 중량분석 곡선의 세 번째 중량 감소는 온도 증가에 따른 전구체에서 유기물의 열분해에 의한 것으로 보인다. 시차열분석 곡선에서 나타나는 동일한 온도 영역에서의 큰 발열피크는 전구체의 열분해에 따른 생성물로의 상전이 과정에 관여되는 것으로, 이것은 나중에 설명할 X-선 회절분석 결과에 의해서 뒷받침된다. 한편, PMMA만의 열 중량분석 곡선에서는 동일한 온도 영역에서 연소에 의해 급격한 중량감소가 일어남을 관찰할 수 있다. 이것은 (Li,Co)-citrate 전구체의 열분해에 따른 LiCoO_2 로의 상전이와 PMMA 주형의 연소가 450°C 이하의 온도에서 동시에 성취될 수 있다는 것을 의미한다.

전구체와 PMMA에 대한 열분석 결과를 근거로 하여 공기 분위기에서 열처리하여 얻어진 3DOM LiCoO_2 에 대한 X-선 회절패턴을 Fig. 3에 나타내었다. 특히 350°C 에서의 큰 중량감소와 함께 수반되는 발열과정 후에 형성되는 결정상과 LiCoO_2 단일상으로 완성되는 온도에 중점을 두고 조사하였다. 350°C 에서 열처리된 경우에 주

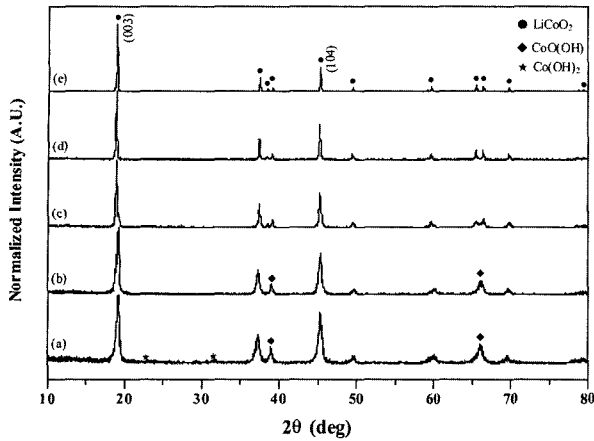


Fig. 3. XRD patterns of 3DOM LiCoO₂ materials calcined at (a) 350°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C, and (e) 700°C.

상인 LiCoO₂상과 함께 일부의 Co(OH)₂와 CoO(OH)의 상이 관찰된다. 400°C의 열처리 온도에서는 Co(OH)₂상은 소멸하게 되고 CoO(OH)상은 미약하지만 잔존한다. 그러나 400°C 보다 높은 온도에서는 LiCoO₂의 단일상만이 관찰되는데, 이것은 전구체로부터 최종 생성물로의 화학반응이 완성되기 위해서는 400°C 보다 높은 온도가 필요하다는 것을 의미한다. 한편, 열처리 온도가 높아질수록 (003), (101) 및 (104)면의 회절에 의한 피크 강도가 증가하는 경향으로부터 열처리 온도가 높아질수록 제조되는 LiCoO₂의 결정성이 좋아진다는 것을 알 수 있다. 이러한 층상구조 산화물에서 가장 중요한 피크는 Co³⁺ 이온층에 의한 (003)면과 (104)면에 의해 형성되는 회절 피크들로 결정학적 구조가 변형되지 않는 범위 내에서 I(003)/I(104)의 강도비가 커질수록 전기화학적 반응성이 좋아지는 것으로 보고되어 있다.^{20,21)} 그와 상반되게 3DOM 구조체의 구성 입자들은 열처리 온도가 증가될수록 결정립 성장을 수반하게 되는데 이것은 상호 연결된 골격의 붕괴를 초래할 수 있으며 표면적 감소를 가져올 수 있다. 한편, 전구체/주형 복합체에 대해 산화 분위기에서 열처리하면 반응 중에 Co²⁺로부터 Co³⁺로의 산화를 촉진시킬 수 있으므로 3DOM LiCoO₂의 결정성을 개선시킬 수 있을 것이다. Fig. 4에 산소 분위기 중에서 열처리된 3DOM 구조체에 대한 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. 산소 분위기에서 열처리된 3DOM 구조체들은 공기 분위기 중에서 얻어진 생성물과 비교하여 회절피크 강도가 높게 관찰된다. 특히, I(003)/I(104)의 강도비는 Fig. 3에서 보이는 것 보다 더 높다. 이것은 산소 분위기에서 처리된 시료가 공기 분위기 보다 상대적으로 결정성이 우수한 3DOM LiCoO₂를 생성시킨다는 것을 알 수 있다. 따라서 산소 분위기 중에서 얻어지는 3DOM LiCoO₂ 양극물질이 보다 우수한 전기화학적 특성을 나타낼 것으로

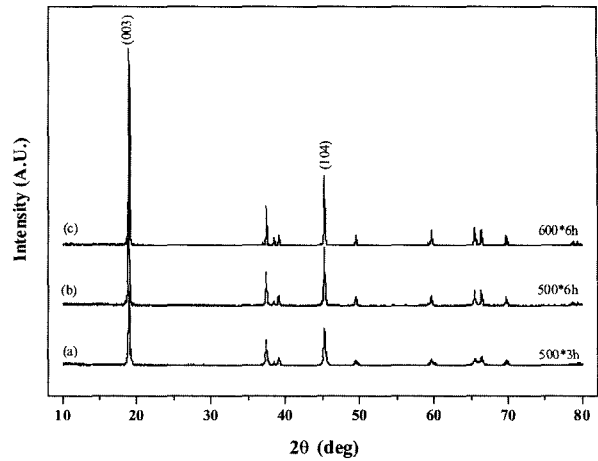


Fig. 4. XRD patterns for 3DOM LiCoO₂ materials calcined under O₂ flow.

예측된다.^{22,23)}

PMMA 주형과 3DOM LiCoO₂ 구조체들을 주사전자 현미경으로 관찰한 사진을 Fig. 5에 제시하였다. 역오팔 (inverted opal) 구조의 3DOM LiCoO₂의 사진들에서 약 250 nm 정도의 동일한 크기를 갖는 기공들이 3차원적으로 서로 연결된 형태로 배열되어 있음을 보여준다. 각각의 기공 안에는 검정색으로 표현되는 더욱 작은 구멍들이 관찰되는데, 입방 최밀 충전 배열로 쌓여있던 PMMA 구들의 접촉에 의해서 형성된 것으로 규칙적으로 배열된 기공들이 이 구멍들을 통하여 서로 연결된 주기적인 구조를 이루고 있다. Fig. 5(b)에서처럼 500°C로 열처리된 3DOM 구조체는 수 십 nm 이하의 크기를 갖는 미세입자들의 응집체들로 구성되어 있다는 것을 알 수 있으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 미세입자의 크기가 커지고 있음을 관찰할 수 있다. 그러나 전구체/주형 복합체가 700°C의 고온에서 열처리된 경우에는 Fig. 5(d)에서처럼 과소결로 인하여 구조체의 골격 구조가 일부 붕괴된 현상을 나타내고 있다. 결정상과 구조체의 형상을 고려하여 3DOM LiCoO₂ 구조체를 제조하는 온도조건을 최적화해야 할 것이다. 따라서 전기화학적 물성 관점에서 가능한 좋은 결정성을 나타내고 3DOM 구조체의 조직에 영향을 미치지 않는 열처리 온도는 600°C가 적합한 것으로 판단된다. Fig. 6에 동일한 3DOM 구조체에 대한 투과 전자현미경 사진을 나타내었다. 주기적 형태의 기공 배열이 관찰되며, 어두운 부분으로 보이는 영역이 실제 3DOM 구조체를 구성하고 있는 골격 구조이다. 한편, Fig. 5(a)에서 볼 수 있었던 것처럼 주형을 구성하는 PMMA 구들의 평균직경이 325±5 nm이었음을 감안한다면, Fig. 6에서와 같이 600°C에서 열처리된 3DOM 구조체의 기공 직경이 250±10 nm인 것으로부터 수축율은 23.1%로 계산되었다. 또한 이 3DOM LiCoO₂ 구조

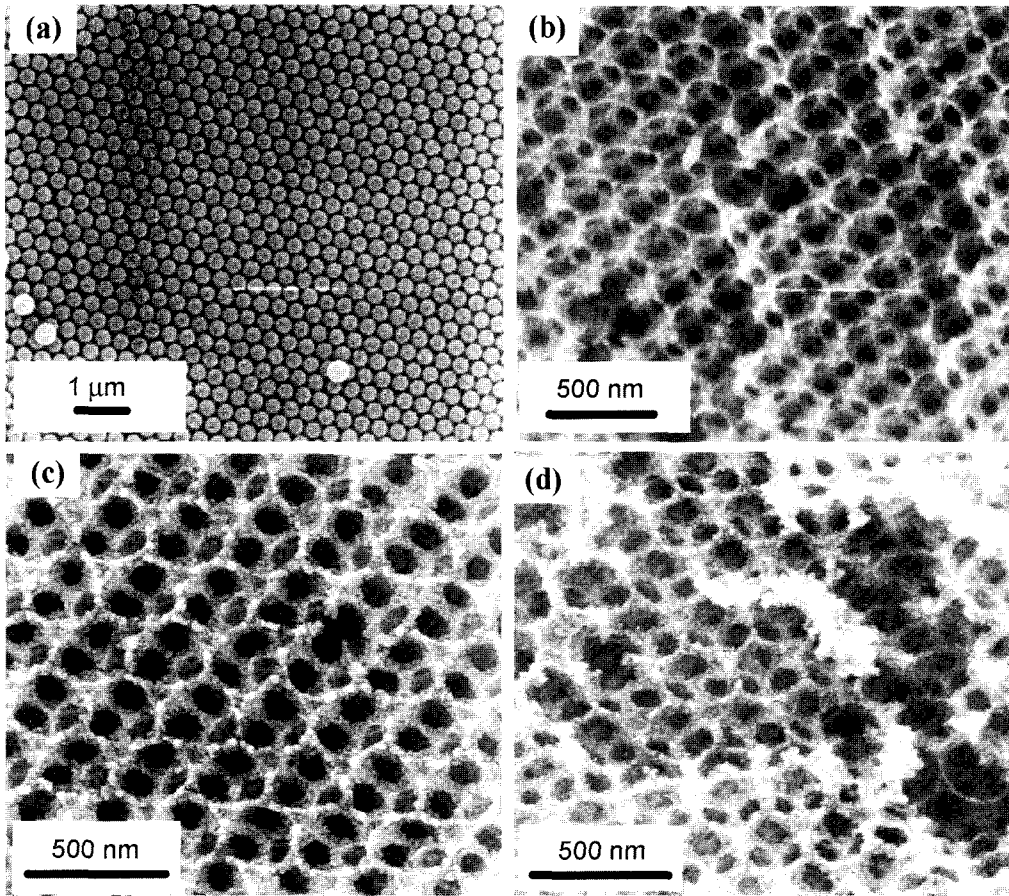


Fig. 5. SEM photographs of (a) PMMA template and 3DOM LiCoO₂ materials heat-treated at (b) 500°C, (c) 600°C, and (d) 700°C.

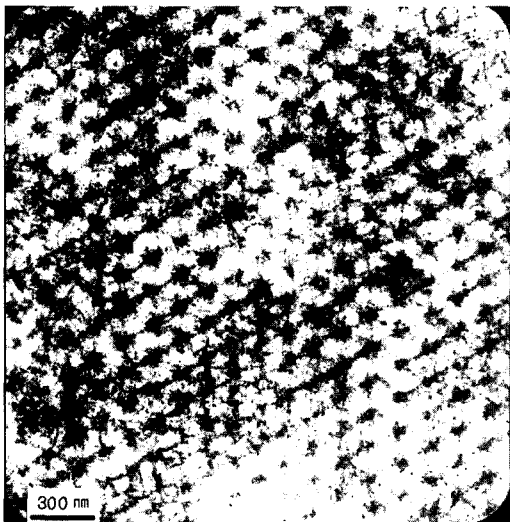


Fig. 6. TEM image of 3DOM LiCoO₂ produced at 600°C.

체에서 기공과 기공을 연결하고 있는 보다 두꺼운 기벽 (골격)의 두께는 45~95 nm 사이인 것으로 측정되었다.

3DOM LiNiO₂ 구조체를 제조하기 위한 그 전구체/주형 복합체를 공기 및 산소 분위기 중에서 600~700°C의 온도로 열처리한 후 분말로 만들어 측정한 X-선 회절 패턴을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)와 같이 공기 분위기 중에서 700°C로 5시간 동안 열처리한 경우에는 (003)면과 (104)면에서 층상암염구조상($R\bar{3}m$)과 함께 육방암염구조상($Fm\bar{3}m$)의 LiNiO₂가 혼재하였다. 이는 LiNiO₂의 구조적 불안정성에 의한 것으로 층상암염구조($R\bar{3}m$)와 육방암염구조($Fm\bar{3}m$)의 격자상수가 거의 비슷해서 열처리 과정을 통한 상전이기가 쉽게 일어나기 때문인 것으로 판단되는데, 이러한 결합구조는 충방전 사이클 동안에 점진적인 구조 붕괴 및 용량 감소의 원인으로 작용된다.^{24,25)} H. Arai와 S. Yamada 등은 이러한 혼합상의 형성이 고온의 열처리 과정에서 Li⁺ 이온이 빠져나가면서 빈 리튬이온 자리에 니켈이 침입하여 불규칙 배열의 Li_{1-x}Ni_{1+x}O₂ ($x > 0$)가 생성되기 때문이라고 해석하였다. 이 과정에서 일부의 니켈은 +3가에서 보다 안정한 +2가로 전환되므로 니켈 이온의 환원을 억제하기 위해서는 산소 분위기 중에서 열처리하는 것이 필요하다. 산소 분위기는

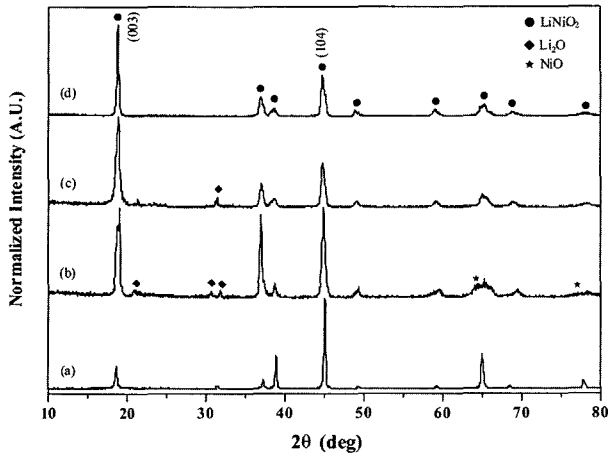


Fig. 7. XRD patterns of 3DOM LiNiO_2 materials calcined at (a) 600°C for 5 h in air, (b) 600°C for 5 h in O_2 , (c) 700°C for 5 h in O_2 , and (d) 700°C for 10 h in O_2 ambiances.

LiNiO_2 가 고온에서 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ 와 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_{1+x}$ 로 분해되는 것을 억제한다.^{26,27} 또한 G. X. Wang은 산소 분위기 중에서 과량의 리튬을 사용함에 따른 $I(003)/I(104)$ 의 강도비 및 결정성 변화에 대해 나타내었는데 LiNiO_2 를 합성함에 있어서 일부 휘발된 리튬을 보충하는데 효과적인 것으로 보고한 바가 있다.²⁸ 따라서 그러한 보고들과 함께 본 연구에서도 공기 분위기 중에서 열처리한 경우에는 혼합상으로만 형성되었기 때문에 LiNiO_2 의 단일상을 얻기 위해서는 과량의 리튬 첨가 및 산화분위기에서 열처리하는 것이 유리하다. 한편, Fig. 7(b)와 같이 산소 분위기 중에서 700°C 로 열처리한 경우에는 층상암염구조($R\bar{3}m$)의 육방정계 상이 주상으로 형성되었지만 Li_2O 와 NiO 의 존재에 기인하는 미약한 회절피크들이 관찰된다. 700°C 의 온도에서 열처리 시간이 증가됨에 따라 Li_2O 상이 점차 소멸되면서 LiNiO_2 단일상으로 존재하게 되는 것을 Fig. 7(c)과 (d)에서 확인할 수 있다. 이것은 Li_2O 와 NiO 로부터 충분한 열처리에 의해 Ni^{2+} 가 Ni^{3+} 로 완전히 산화되는 과정을 경유하여 LiNiO_2 상으로 전환된다는 것을 시사한다. 결과적으로 단일상의 3DOM LiNiO_2 구조체를 얻기 위해서는 산소 분위기 하에서 700°C 로 8 시간 동안의 열처리가 필요하다. 한편, Fig. 8에 3DOM LiMn_2O_4 구조체를 위한 전구체/주형 복합체를 500°C ~ 600°C 의 온도 범위에서 각각 5시간 동안 열처리한 구조체를 분말화하여 측정된 X선 회절분석 결과를 나타내었다. 500°C 에서 열처리한 경우에 23.4° 와 33.8° 의 회절각에서 덜 분해된 Mn_2O_3 상에 기인된 회절피크들이 스피넬 상과 함께 관찰된다. 하지만 600°C 에서는 회절각 전 구간에 걸쳐 불순물 상에 의한 회절피크들이 잔존하지 않으며, 이 피크들이 JCPDF (#35-0782)파일과 정확하게 일치하는 것으로부터 제조된 3DOM 구조체가 입

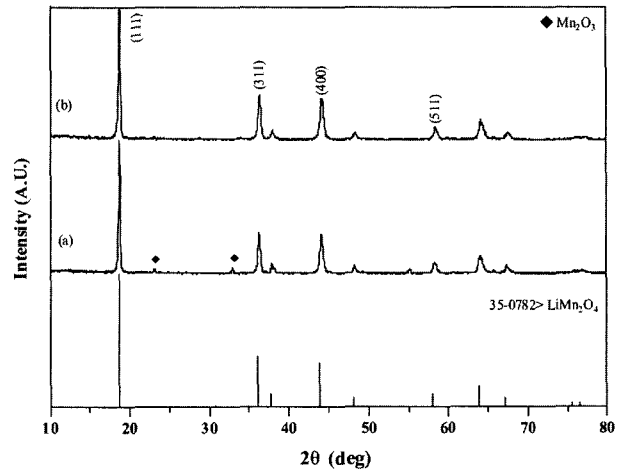


Fig. 8. XRD patterns of 3DOM LiMn_2O_4 materials calcined at (a) 500°C and (b) 600°C , and line pattern from JCPDF file (35-0782).

방정의 LiMn_2O_4 스피넬 구조를 가지고 있음을 판단할 수 있다. 또한, 열처리 온도가 증가됨에 따라 주피크인 (111), (311), (400) 회절피크들의 강도가 조금씩 증가하는 것에서 LiMn_2O_4 의 결정성이 좋아진다는 것을 알 수 있다.

X선 회절분석 결과에 근거하여 산소 분위기 하에 700°C 에서 8시간 동안 열처리하여 제조된 3DOM LiNiO_2 와 공기 분위기에서 600°C 로 5시간 열처리된 3DOM LiMn_2O_4 를 주사전자현미경으로 관찰한 사진들을 Fig. 9에 제시하였다. 볼 수 있는 것처럼 3DOM LiNiO_2 와 3DOM LiMn_2O_4 구조체는 앞에 제시되었던 3DOM LiCoO_2 구조체의 경우와는 조금 다른 형태를 보여준다. Fig. 9(a)의 우측 사진에서처럼 첫 번째 층은 기공들이 상호 연결된 형태가 뚜렷하지만 두 번째 층에서 큰 기공들을 연결시켜 주는 작은 구멍들이 막혀있거나 부분적으로만 관찰되고 있다. 이러한 현상은 열처리 과정에서 구조체 골격이 형성될 때 과도한 소결에 의한 것으로 판단된다. 이것은 전구체/주형 복합체로부터 3DOM 구조체로의 큰 수축률에 의해서도 지지된다. Fig. 9(a)에서, 3DOM LiNiO_2 구조체는 주형으로 사용된 PMMA 구의 크기(325 ± 5 nm)와 비교하여 약 30.8% 수축된 225 ± 10 nm의 직경을 갖는 기공들이 3차원적으로 연결되어 구성되는데, 수축률에서의 차이는 금속산화물이나 수분의 함유량, 소결성 등 전구체 화합물의 성질이 다르기 때문에 나타나는 결과로 이해된다. 한편, Fig. 9(b)의 3DOM LiMn_2O_4 구조체의 경우는 비교적 넓은 범위에 걸쳐 분포된 기공의 배열을 보여주고 있지만 PMMA 주형과 비교했을 때 기공의 배열 상태에 있어서 3차원적 주기성이 많이 붕괴되었음을 볼 수 있다. 이것은 전구체 용액을 제조할 때 주형의 젖음성을 증진시키기 위해 첨가한 초산으로 인하여 전구체

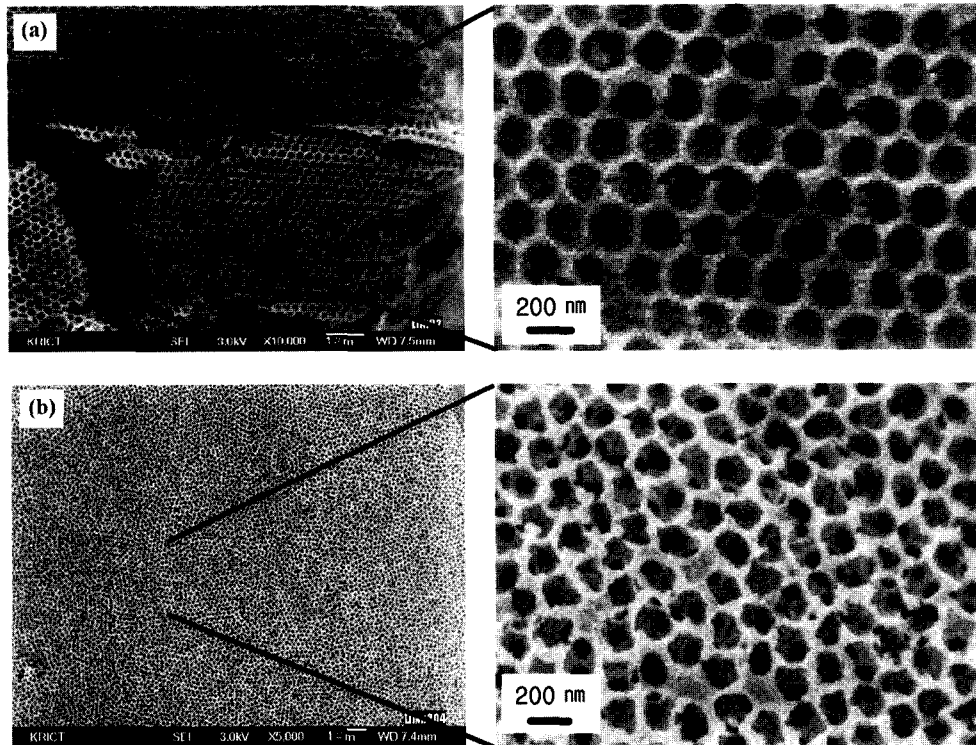


Fig. 9. SEM photographs of (a) 3DOM LiNiO_2 calcined at 700°C under O_2 flow and (b) 3DOM LiMn_2O_4 calcined at 600°C in air ambience.

주형 복합체의 열처리 과정 중에 형성될 수 있는 금속 아세테이트 화합물이 직접 열분해되지 않고 용융과정을 경유함으로써 주형의 3차원적 배열을 일부 붕괴시키는 것으로 해석된다. 자기조립된 PMMA 구들은 화학적 결합력이 없는 상태로 적층된 형태이므로 용액의 조건에 의한 구조 변화가 가능하기 때문이다. 이러한 문제는 다른 형태의 전구체를 개발함으로써 개선시킬 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

콜로이드 PMMA 구를 주형으로 하여 전구체를 주형에 침투시킨 후 열처리하는 방법을 통해 3DOM 구조의 LiCoO_2 , LiNiO_2 그리고 LiMn_2O_4 양극물질들을 각각 제조하였다. X-선 회절분석을 통해서 골격을 형성하고 있는 입자들이 단일상으로 형성된다는 것을 확인하였고, 주사전자현미경을 통해 기공들의 크기와 기벽의 두께 및 3차원적 주기성을 관찰할 수 있었다. 특히, 금속-시트르산염 전구체로 이용함으로써 기존의 졸-겔법이나 염-침전 방법과 비교하여 상대적으로 간단한 방법으로 3DOM 구조체를 합성할 수 있었고, 높은 농도의 전구체 용액을 제조할 수 있으므로 결과적으로 보다 두꺼운 골격을 형성시킬 수 있었다. 이러한 3DOM 구조의 양극물질에서 낮

은 용량 밀도와 구조적 강도 등이 극복된다면 리튬이온 전지의 전기화학적 특성을 개선시킬 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 21C프론티어연구기술개발사업인 '차세대정보디스플레이기술개발사업'의 연구비 지원으로 수행된 결과로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, **414**, 359 (2001).
2. S. Licht, B. Wang and S. Ghosh, *Science*, **285**, 1039 (1999).
3. D. R. Sadoway and A. M. Mayes, *MRS Bulletin*, August 2002, pp. 590-596
4. Z. S. Wronski, *Int. Mater. Rev.*, **46**, 1 (2001).
5. C. J. Patrissi and C. R. Martin, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3176 (1999).
6. Z. S. Peng, C. R. Wan and C. Y. Jiang, *J. Power Sources*, **72**, 215 (1998).
7. S. M. Lala, L. A. Montoro and J. M. Rosolen, *J. Power Sources*, **124**, 118 (2003).
8. A. Burukhin, O. Brylev, P. Hany and B. R. Churagulov, *Solid State Ion.*, **151**, 259 (2002).
9. Y. Li, C. Wan, Y. Wu, C. Jiang and Y. Zhu, *J. Power*

- Sources, **85**, 294 (2000).
10. O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo and A. M. Lenhoff, *Nature*, **389**, 447 (1997).
 11. B. T. Holland, C. F. Blanford and A. Stein, *Science*, **281**, 538 (1998).
 12. A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S. O. Dantas, J. Marti and V. G. Ralchenko, *Science*, **282**, 897 (1998).
 13. J. S. Sakamoto and B. Dunn, *J. Mater. Chem.*, **12**, 2859 (2002).
 14. H. Yan, S. Sokolov, J. C. Lytle, A. Stein, F. Zhang and W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A1102 (2003).
 15. Y. Xia, B. Gates, Y. Yin and Y. Lu, *Adv. Mater.*, **12**, 693 (2000).
 16. Z. Lei, J. Li, Y. Zhang and S. Lu, *J. Mater. Chem.*, **10**, 2629 (2000).
 17. H. Yan, C. F. Blanford, B. T. Holland, M. Parent, W. H. Smyrl and A. Stein, *Adv. Mater.*, **11**, 1003 (1999).
 18. O. D. Velev and E. W. Kaler, *Adv. Mater.*, **12**, 531 (2000).
 19. D. Zou, S. Ma, R. Guan, M. Park, L. Sun, J. J. Aklonis, and R. Salovey, *J. Polym. Sci. Pol. Chem., Part A*, **30**, 137 (1992).
 20. R. J. Gummow, M. M. Thackeray, W. I. F. David and S. Hull, *Mater. Res. Bull.*, **27**, 327 (1992).
 21. D. H. Kim, E. D. Jeong, S. P. Kim and Y. B. Shim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **21**, 1125 (2000).
 22. T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, Y. Iwakoshi and H. Komori, *Electrochim. Acta.*, **38**, 1159 (1993).
 23. T. Nohma, H. Kurokawa, M. Uehara, M. Takahashi, K. Nishio and T. Saito, *J. Power Sources*, **54**, 522 (1995).
 24. J. Morales, C. Peres-Vicente and J. L. Tirado, *Mater. Res. Bull.*, **25**, 623 (1990).
 25. H. Hirano, R. Kanno, Y. Kawamoto, Y. Takeda, K. Ymaura, M. Takano, K. Ohyama, M. Ohashi and Y. Yamaguchi, *Solid State Ion.*, **78**, 123 (1995).
 26. H. Arai, S. Okada, H. Ohtsuka, M. Ichimura and J. Yamaki, *J. Power Sources*, **80**, 261 (1995).
 27. S. Yamada, M. Fujiwara and M. Kanda, *J. Power Sources*, **54**, 209 (1995).
 28. G. X. Wang, S. Zhong, D. H. Bradhurst, S. X. Dou and H. K. Liu, *J. Power Sources*, **76**, 141 (1998).