

리튬이온전지용 산화갈륨 (β - Ga_2O_3) 나노로드 (Nanorods) 음극 활물질의 물리적 · 전기화학적 특성

최영진 · 류호석 · 조규봉 · 조권구 · 류광선* · 김기원*

경상대학교 공과대학 나노·신소재 공학부

*울산대학교 화학공학과

(2009년 5월 15일 접수 : 2009년 5월 25일 채택)

Physical and Electrochemical Properties of Gallium Oxide (β - Ga_2O_3) Nanorods as an Anode Active Material for Lithium Ion Batteries

Young-Jin Choi, Ho-Suk Ryu, Gyu-Bong Cho, Kwon-Koo Cho, Kwang-Sun Ryu[†], and Ki-Won Kim*

School of Nano and Advanced Materials Engineering, Gyeongsang National University

[†]Department of Chemistry, University of Ulsan

(Received May 15 2009 : Accepted May 25, 2009)

초 록

고순도의 β - Ga_2O_3 나노로드(nanorods)가 니켈산화물 나노입자를 촉매로 사용하고 갈륨금속분말을 원료물질로 이용하여 화학기상증착법으로 합성되었다. 전계방출형 주사전자현미경을 이용하여 β - Ga_2O_3 나노로드를 관찰한 결과, 평균직경은 약 160 nm 그리고 평균길이는 4 μm 였으며 vapor-solid (VS) 성장기구를 통하여 성장되었음을 알 수 있었다. X-선 회절시험과 고분해능 투과전자현미경을 이용한 결정구조 분석 결과, 합성된 나노로드의 내부는 단사정계 결정구조를 가지는 단결정의 β - Ga_2O_3 로 이루어져 있고 외벽은 비정질 갈륨옥사이드로 이루어진 코어-셸 구조로 구성되어 있는 것을 확인하였다. 합성된 β - Ga_2O_3 나노로드를 음극 활물질로 사용하여 전극을 제조하고 전기화학적 특성을 분석한 결과, 리튬/ β - Ga_2O_3 나노로드 전지는 첫 방전 시 867 mAh/g- β - Ga_2O_3 의 높은 용량을 나타내었으나 초기 비가역 용량으로 인해 62%의 낮은 충·방전 효율을 나타내었다. 그러나 5 사이클 이후 높은 충·방전 효율을 보이며 30 사이클까지 안정된 사이클 특성을 나타내었다.

Abstract : β - Ga_2O_3 nanorods were synthesized by chemical vapor deposition method using nickel-oxide nanoparticle as a catalyst and gallium metal powder as a source material. The average diameter of nanorods was around 160 nm and the average length was 4 μm . Also, we confirmed that the synthesis of nanorods follows the vapor-solid growth mechanism. From the results of X-ray diffraction and HR-TEM observation, it can be found that the synthesized nanorods consisted of a typical core-shell structure with single-crystalline β - Ga_2O_3 core with a monoclinic crystal structure and an outer amorphous gallium oxide layer. Li/ β - Ga_2O_3 nanorods cell delivered capacity of 867 mAh/g- β - Ga_2O_3 at first discharge. Although the Li/ β - Ga_2O_3 nanorods cell showed low coulombic efficiency at first cycle, the cell exhibited stable cycle life property after fifth cycle.

Keywords : β - Ga_2O_3 , Nanorods, Anode material, Lithium secondary battery

*E-mail: kiwonkim@gnu.ac.kr

1. 서 론

MP3 player, 캠코더, 휴대용전화기 등의 휴대용 전자기기뿐만 아니라 전기자동차, 전동스쿠터, 전기자동차 등의 이동수단에 전원공급원으로써 이차전지는 없어서는 안 될 중요한 요소이다. 현재 상용화되어 있는 이차전지 중 양극 활물질로 리튬전이금속산화물 (LiMO_2 , $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) 및 리튬전이금속인산화물 (LiMPO_4 , $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)을 사용하고 음극 활물질로 탄소 재료를 사용하는 리튬이온전지는 전자기기의 집적화 및 다기능화에 따라 고에너지밀도가 요구되고 있다. 그러나 음극 활물질로 가장 많이 사용되고 있는 흑연(Graphite)의 이론용량은 372 mAh/g 이며 실제 응용에 있어서 이론치에 근접해 있으므로 리튬이온전지의 에너지밀도를 높이기 위해서는 흑연보다 높은 용량을 가지는 재료의 개발이 필요하다. 이에 기대되는 재료로는 높은 이론용량을 가지는 실리콘(Silicon, Si), 주석(Tin, Sn) 및 이들의 합금과 산화물이 있으며 흑연을 대체하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다.¹⁻³⁾ 이들 재료 외에 많이 연구되고 있는 음극 활물질로는 금속산화물(MO, $M = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Mo}$)이 있다. 금속산화물은 그 입자가 커질수록 전기적 저항이 크게 증가하기 때문에 나노크기로 제조하여 적용되었으며 나노튜브⁴⁾(Nanotubes), 나노와이어⁵⁾(Nanowires) 및 나노로드⁶⁾(Nanorods) 등 다양한 형상을 가지는 금속산화물에 대한 연구가 보고되었다. 또한 상기의 나노로드를 리튬이온전지용 음극 활물질로 사용하면 높은 비표면적과 짧은 리튬이온의 확산 거리에 의해 빠른 고상확산(Solid-state diffusion)이 일어나고 충·방전 동안 부피변화에 의해 야기되는 재료의 내부 응력이 감소되어 전지의 용량이 증가되고 율특성 및 사이클 특성이 향상된다고 보고되었다.⁷⁻⁹⁾

본 연구에서는 n-type 반도체뿐만 아니라 광전자기기 및 고온 가스 센서의 응용물질로 많이 연구되고 있는 산화갈륨(Gallium oxide, Ga_2O_3) 나노물질을 화학기상증착법(Chemical vapor deposition method: CVD)을 이용하여 합성하고 물리적·전기화학적 특성 조사를 통해 리튬이온전지용 음극 활물질로의 적용 가능성을 평가하였다.

2. 실험

2.1. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 나노물질의 합성을 위한 촉매 제조

오늘날 나노물질은 chemical vapor deposition, vapor-phase transport process, arc discharge, laser ablation, template-based 그리고 metal oxide-assisted

physical evaporation 등과 같은 방법에 의해 주로 합성되고 있으며 새로운 합성방법도 많이 연구되고 있다. 또한 나노물질의 합성에 있어서 중요한 것이 촉매인데 이 촉매는 나노물질의 핵생성을 일으키는 자리 역할을 할 뿐만 아니라 성장에도 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 촉매로 사용되는 물질은 금속 혹은 금속산화물이며 니켈, 코발트, 철, 인듐 그리고 금 나노입자가 대표적인 촉매물질이다. 본 연구에서 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 나노물질을 합성하기 위해 사용된 촉매는 니켈 산화물 나노입자이며 그 제조과정은 다음과 같다. 먼저 0.3 M 농도의 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Junsei Chemical Co., Ltd)를 에탄올(CARLO ERBA REAGENTI, For analysis)에 첨가하여 촉매용액을 제조한 후 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 나노로드 합성 시 지지체 역할을 하는 다중벽탄소나노튜브(Multi-walled carbon nano tubes: MWNTs) 0.5 g을 촉매용액에 첨가하였다. MWNTs가 첨가된 촉매용액은 70°C 에서 1시간 동안 건조하여 1차적으로 용매를 제거하였으며 용매가 제거된 분말은 다시 공기 중에서 400°C 의 온도로 30분 동안 하소처리하여 NiO/MWNTs 촉매를 제조하였다. 상기의 과정에서 촉매의 지지체로 사용된 MWNTs는 직경이 20~30 nm이고 길이가 대략 $30 \mu\text{m}$ 인 화학기상증착법으로 제조된 가장 일반적인 MWNTs이다. 일반적으로 나노물질의 합성은 Si 및 유리와 같은 기판위에 촉매를 제조하고 그 기판을 반응로에 장입하여 나노물질을 합성하는 것이 일반적이지만 매우 소량의 나노물질만 얻을 수 있다. 그런데 본 논문의 목적은 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 나노물질의 음극활물질로써의 가능성을 평가하는 것이기 때문에 전기화학적 특성평가를 위해서는 일정량 이상의 나노물질이 필요하였고 따라서 MWNTs를 지지체로 적용함으로써 손쉽게 전기화학적 특성평가에 필요한 양의 나노물질을 확보할 수 있었다. 또한 MWNTs는 전극물질에 첨가될 경우 전극의 전기전도성에 좋은 영향을 미치는 것으로 많이 알려져 있기 때문에 지지체로 MWNTs를 사용하게 되었다.

2.2. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 나노물질의 합성

기존의 전기로를 이용한 나노물질의 합성방법은 일반적으로 촉매를 전기로의 중앙에 위치시키고 분위기를 조절한 후 합성하고자 하는 온도까지 승온하여 합성한 다음 불활성분위기 하에서 상온까지 전기로의 온도를 내린 후 합성물질을 수거하는 과정으로 간단히 요약할 수 있다. 이와 같은 경우 합성하고자 하는 온도에 도달하기 전 승온과정에서 이미 촉매가 실제 합성하고자 하는 온도와 다른 온도에 노출되는 것이기 때문에 어떤 특정 온도에서의 정확한 나노물질 합성 거동이나 결과를 얻고 평가하는 것은 쉽지 않다. 따라

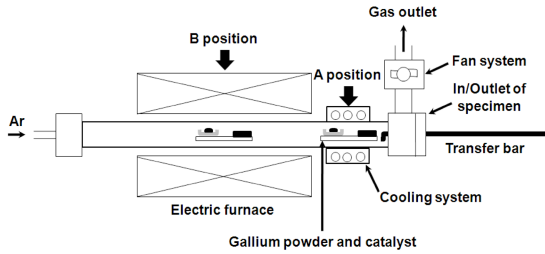


Fig. 1. Schematic diagram of chemical vapor deposition for $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanorods synthesis.

서 본 연구에서는 승온하는 과정에서 발생할 수 있는 부가적인 반응을 최소화하기 위해 반응로를 약간 개조하였다. 아래 Fig. 1은 본 연구에서 사용된 수평식 관상로의 모식도이다. 우선 합성하고자 하는 물질과 촉매를 A위치에 장입하고 장입문을 닫아 밀폐시킨 후 내부의 산소를 제거하기 위해 불활성가스를 불어 넣으면서 합성하고자 하는 온도까지 승온시킨다. A위치의 주변에는 냉각장치를 설치하여 최대한 온도상승을 억제하였다. 반응로의 중간위치인 B위치의 온도가 900°C 일 때 A위치의 온도를 측정할 결과 대략 90°C 정도였으며 이 온도에서는 나노물질의 합성에 있어 특별한 반응이 없을 것으로 판단하였다. B위치의 온도가 합성온도까지 도달하면 A위치에 장입된 시편을 이송막대(Transfer bar)를 이용하여 B위치까지 이송하였다. 이송 금속막대는 장입문의 중량을 관통하여 설치되어 있으며, 장입문과 이송막대의 연결은 진공부품으로 처리되어 이송막대가 움직일 때 산소의 유입이 없도록 제작하였다. 합성이 완료되고 나면 다시 이송막대를 이용하여 시편을 B위치에서 A위치로 이송하여 정확한 합성시간 조절 및 빠른 냉각을 유도하였으며 일정 시간이 지난 후 장입문을 열고 A위치에서 합성된 물질을 반응로 외부로 꺼냄으로써 합성이 완료되는 것이다.

이상에서 언급된 합성방법 및 과정이 본 연구에서 얻고자 하는 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 나노물질의 합성에 그대로 적용되었다. 직경 4.5 cm 그리고 길이 90 cm의 수평식 관상로가 사용되었으며 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 나노물질 합성의 원료 물질로는 갈륨금속(99.999%, Sigma-Aldrich)분말이 사용되었다. 갈륨금속분말과 제조된 촉매(NiO/MWNTs)는 10 mm의 간격을 두고 아세톤으로 초음파 세척된 알루미늄 기판 (5×7 cm)위에 위치시킨 후 Fig. 1에 나타낸 관상로의 A 위치에 넣은 후 장입문을 닫아 밀폐시켰다. 밀폐된 관상로 내부는 초고순도아르곤가스(99.99%)를 1000 sccm으로 20분 간 투입하여 내부 산소를 제거함과 동시에 900°C 의 합성온도까지 승온하였다. B위치의 온도가 합성온도에 도달한 후 이

송막대를 이용하여 A위치에 있던 시편을 B위치로 이동시켜 합성을 하였으며, 이때 아르곤가스 공급량을 500 sccm으로 낮추고 1시간 동안 합성하였다. 합성 완료 후 B위치에 있던 시편을 A위치로 이송막대를 이용하여 이송하여 냉각하였으며 냉각 후 시편을 반응로 외부로 꺼내어 분석하였다.

2.3. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 나노로드의 물리적 특성 조사

제조된 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 나노로드의 직경 및 형상은 전계방출형 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscopy: FE-SEM)을 이용하여 관찰하였으며 X-선 회절 시험, 고분해능 투과전자현미경(High resolution transmission electron microscopy: HR-TEM)관찰을 통해 결정구조를 조사하였다. 고분해능 투과전자현미경 관찰 시 나노로드의 성분분석을 위해 EDX(Energy dispersive x-ray spectroscopy)를 실시하였다.

2.4. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 나노로드 음극 제조

활물질인 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 나노로드, 결합제인 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene Fluoride: PVdF, $M_w = 534,000$, Aldrich), 도전제인 탄소(Super-P) 그리고 MWNTs를 50 : 20 : 10 : 20의 질량비(wt%)로 칭량한 후 용매인 메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone: NMP)과 함께 지르코니아 용기에 넣고 시료 : 볼 = 1 : 30로 2시간 동안 플래네티터리 볼밀(Planetary ball mill)을 이용하여 균질한 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리는 집전체인 구리호일 위에 도포하였고 60°C 에서 3시간 동안 상온건조 후 80°C 에서 12시간 동안 진공 건조하여 잔류 용매를 제거하였다. 건조된 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 나노로드 음극은 0.785 cm^2 의 면적을 가지는 원형의 펀치로 절단하여 전지 제조에 이용되었다.

2.4. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 나노로드 음극의 전기화학적 특성 조사

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 나노로드 음극의 전기화학적 특성을 분석하기 위한 전지는 상대전극(Counter electrode) 및 기준전극(Reference electrode)로 사용된 리튬금속, 1M LiPF_6 in EC/DMC (1 : 1, vol%) 액체 전해질을 함유한 분리막(Celgard[®] 2400) 그리고 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 나노로드 음극을 차례로 stainless steel 316 재질의 스와겔락(Swagelok[®]) 셀에 적층하여 제조되었다. 리튬/ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 나노로드 전지의 산화·환원 거동은 순환전압전류법(Cyclic voltammetry: CV)을 이용하여 0.5 mV/s의 주사속도로 0.01~3.6 V의 전압범위에서 실시되었으며 충·방전 시험은 0.001 V의 방전 중지 전압과 3V의 충전 중지 전압에서 400 mA/g의 전류밀도로 실시되었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 MWNTs/NiO 촉매를 이용하여 합성된 나노물질을 전계방출형 주사전자현미경을 이용하여 각각 다른 배율과 방향에서 관찰한 사진이다. Fig에서 볼 수 있듯이 직경이 대략 140~180 nm 그리고 길이가 2~6 μm 인 나노물질이 합성되었다. 이와 같은 형상의 경우 나노물질의 여러 가지 표현 중에 나노로드(nanorods)라고 표현하는 것이 바람직할 것으로 판단된다(이하 “나노로드”로 표현). Fig. 2(a)에서 볼 수 있듯이 합성된 나노로드 표면에 지지체로 사용된 MWNTs가 관찰되며 서로 다른 방향성을 가지는 다발 형태로 성장되었음을 알 수 있다. 나노물질의 성장기동은 vapor-liquid-solid 성장기구¹⁰ (VLS growth mechanism)와 vapor-solid 성장기구¹¹ (VS growth mechanism)로 설명되는데 두 성장기구 모두 촉매와 기화된 원료물질과의 화학적인 반응에 의해 성장하는 것은 동일하며, 차이점은 성장하는 과정에서 촉매가 준액상 상태로 변하게 되면 VLS성장기구라고 하고 성장시작부터 성장이 끝날 때 까지 촉매가 고체로 존재하면 VS성장기구라고 한다. 최종 성장완료 후 나노물질이 어떤 성장기구에 의해 성장되었는지에 대한 판단은 나노물질의 끝을 관찰하여 촉매의 존재여부로 결정한다. 나노물질의 끝에 촉매가 존재하면 VLS성장기구 그리고 존재

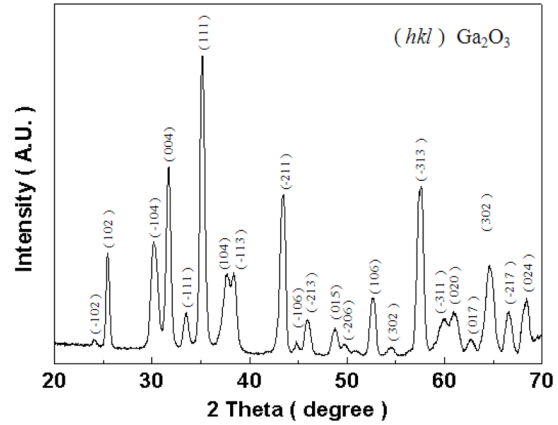


Fig. 3. XRD pattern of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanorods synthesized on MWNTs.

하지 않으며 VS성장기구로 분류한다. Fig. 2(a)-(d)에서 볼 수 있듯이 나노로드의 끝부분에서 촉매입자가 관찰되지 않는 것으로 보아 본 연구에서 합성된 나노로드가 VS성장기구에 의해 합성된 것으로 판단하였다.

Fig. 2에서 합성된 나노로드의 결정구조 및 성분을 분석하기 위하여 XRD, HRTEM 그리고 EDX분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 3과 4에 나타내었다. Fig. 3은 합성된 나노로드의 결정구조를 조사하기 위해 실

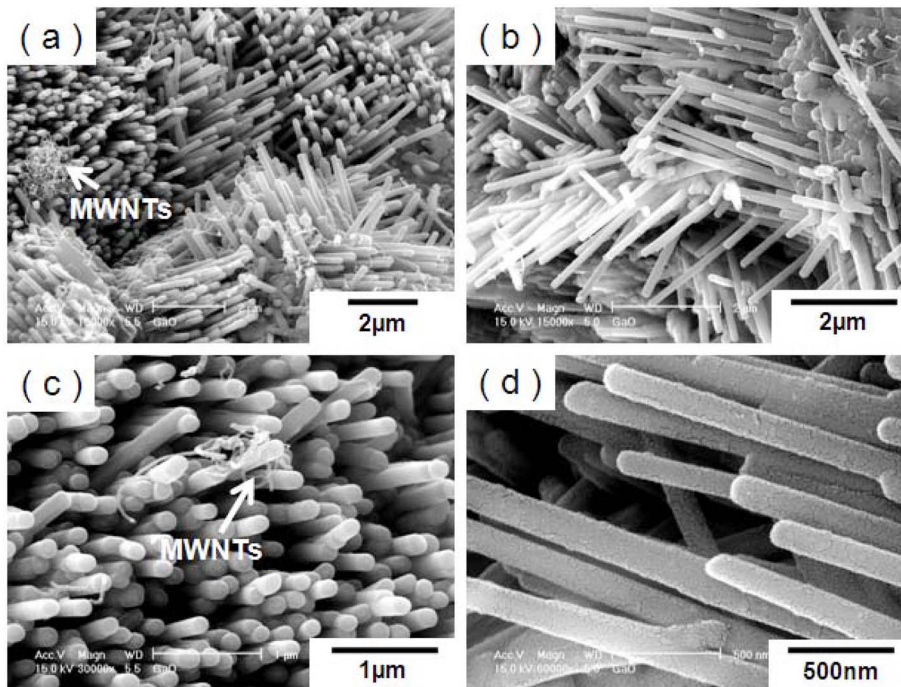


Fig. 2. FE-SEM images of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanorods synthesized on MWNTs: (a) $\times 10,000$, (b) $\times 15,000$, (c) $\times 30,000$ and (d) $\times 40,000$.

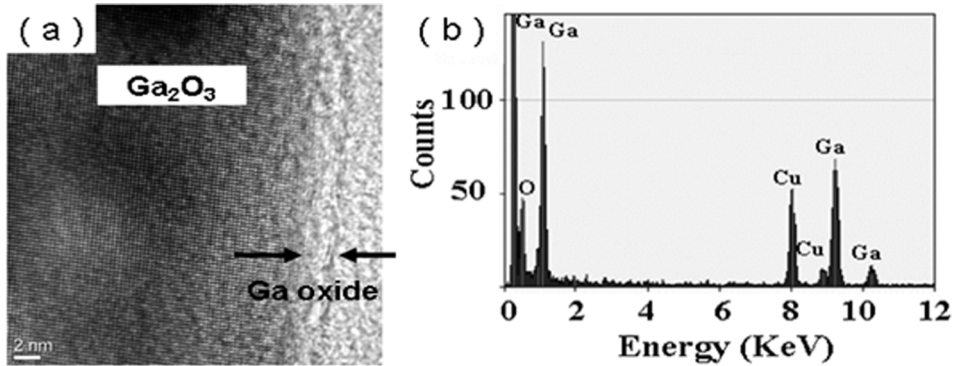


Fig. 4. (a) HR-TEM image (SEAD pattern in the figure) and (b) EDX result of β -Ga₂O₃ nanorods.

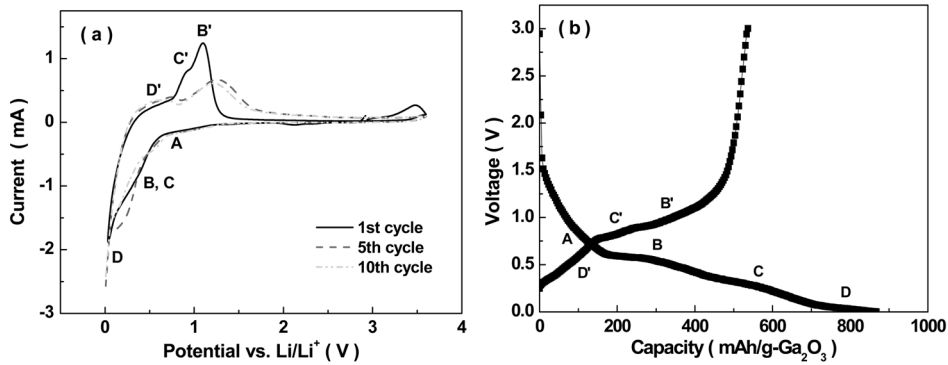


Fig. 5. (a) cyclic voltammograms with 0.5mV/s scan rate and (b) first charge/discharge voltage profiles of Li/ β -Ga₂O₃ nanorods cell.

시된 X-선 회절시험 결과를 나타낸 것이다. JCPDS 카드를 이용하여 분석한 결과 합성된 나노로드의 $a = 1.223 \text{ nm}$, $b = 0.304 \text{ nm}$, $c = 0.58 \text{ nm}$ 의 격자상수를 가지고 $\beta = 103.7^\circ$ 이며 space group이 C2/m인 monoclinic 결정구조의 β -Ga₂O₃와 일치함을 알 수 있었다 (JCPDS 43-1012). 또한 β -Ga₂O₃ 결정구조에서 가장 높은 회절 강도를 나타내는 $2\theta = 35.2^\circ$ 의 (111)면 뿐만 아니라 다른 회절 피크도 폭이 좁고 높은 회절 강도를 나타내는 것으로 보아 결정성이 높은 β -Ga₂O₃ 나노로드가 합성이 되었음을 알 수 있었다.

Fig. 4는 합성된 β -Ga₂O₃ 나노로드를 고분해능 투과 전자현미경을 이용하여 관찰한 미세구조 사진과 EDX를 통해 화학분석을 분석한 결과이다. Fig. 4(a)의 미세구조를 관찰한 사진으로 볼 때 합성된 나노로드는 단결정의 Ga₂O₃ 코어(Core)와 평균 4 nm두께의 비정질 산화갈륨층(shell)을 가지는 전형적인 코어-셸 구조(Core-shell structure)로 이루어져 있음을 알 수 있다. 고분해능 투과전자현미경에 부착된 EDX의 분석결과

(Fig. 4(b))에서도 갈륨과 산소만 분석되었다. EDX분석에서 관찰되는 Cu는 분석 시 Cu grid를 사용하였기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 4의 결과에서 관찰되는 산화물의 생성은 이전 연구¹³⁻¹⁵에 따르면 높은 합성온도에서 합성되는 과정 중에 산화에 의해 형성되며, 그 산소는 산화물 촉매뿐만 아니라 관상로 내부에 존재하는 잔류 산소에 의한 것으로 보고되고 있다.

Fig. 2-4의 결과를 종합해 보면 본 연구의 합성과정을 통해 단결정의 β -Ga₂O₃ 코어와 비정질 산화갈륨층을 갖는 순도가 높은 β -Ga₂O₃ 나노로드가 합성되었다. 또한 β -Ga₂O₃ 나노로드는 아래의 반응식 (1) 및 (2)를 통해 성장되는 것으로 판단되는데 그 이유는 갈륨의 기화온도는 2,403°C이므로 반응온도인 900°C는 갈륨이 기화되기에 너무 낮기 때문이다.¹² 따라서 식 (1)에서 액상의 갈륨이 산소와 반응하여 기상의 Ga₂O를 형성하고 캐리어 가스인 Ar가스에 의해 촉매표면에 흡착되어 식 (2)에 의해 고상의 Ga₂O₃를 형성하는 것으로 사료된다.

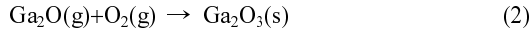
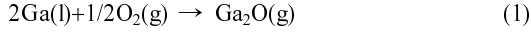
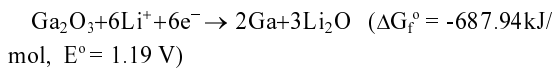


Fig. 5(a)는 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 나노로드 음극의 산화·환원 거동을 조사하기 위해 순환전압전류법으로 0.5 mV/s의 주사속도로 시험하여 얻은 CV곡선을 나타내며 Fig. 5(b)는 400 mA/g의 전류밀도로 정전류 시험하여 얻은 첫 번째 충·방전 곡선을 나타낸다. Fig. 5(b)에서 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 나노로드 음극은 4단계 리튬 삽입 (Insertion) 과정에 의한 전압영역과 3단계의 리튬 탈리 (Extraction) 과정에 의한 전압영역이 관찰되었다. 개회로전압 (Open circuit voltage: OCV)에서부터 0.6 V 까지 전압이 계속적으로 감소되는 A전압구간은 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 나노로드의 결정격자 내로 초기 리튬 삽입 시 전극 표면에 SEI (Solid electrolyte interface) 막을 형성하는 과정과 전극 내에 비정질의 갈륨 (Ga)과 산화 리튬 (Li_2O)이 생성되는 다음과 같은 반응에 의한 것으로 사료된다.



초기에 생성된 갈륨은 0.6 V 이후 전극의 활물질로 작용하여 Li-Ga 금속간화합물을 생성하는 것으로 사료된다. C. John Wen¹⁶⁾과 Lee¹⁷⁾ 등에 의하면 리튬은 갈륨의 결정격자 내로 삽입 및 탈리가 가능하며 이 과정은 비교적 가역적이라고 보고하였다. 또한 리튬 삽입 시 Li_2Ga_7 , LiGa , Li_3Ga_2 등의 중간상을 거쳐 최종생성물인 Li_2Ga 를 형성하는 과정이 다음과 같은 단계로 진행된다고 보고하였다.



따라서 B전압구간 (0.6~0.4 V)에서는 초기 리튬 삽입 시 생성된 비정질의 갈륨이 Li-Ga 금속간화합물인 LiGa 를 형성하며 C전압구간 (0.4~0.1 V)에서 LiGa 금속간화합물의 결정격자 내로 리튬이 삽입되면서 Li_3Ga_2 상을 형성하고 D전압구간 (0.1~0.001 V)에서 계속적인 리튬삽입에 의해 최종적인 Li_2Ga 상을 형성하는 과정으로 사료되며 이러한 전압거동은 이전에 보고된 결과와 유사함을 알 수 있었다. 리튬 탈리 과정 (D'-C'-B)은 리튬 삽입 과정의 역반응으로 Li_2Ga 에서 리튬이 탈리되면서 초기 반응 활물질인 Ga_2O_3 를 생성하지 않고 금속 갈륨을 생성하며 이후 리튬 삽입 및 탈리 과정은 Li-Ga 금속간화합물 형성과 관계되는 것으로 사료된다. 현재 상용화 되어있는 리튬이온전지에서 음극으로 사용되는 재료는 리튬이 탈리되는 과정의 전압이 낮을수록 전지의 에너지밀도 및 작동전압

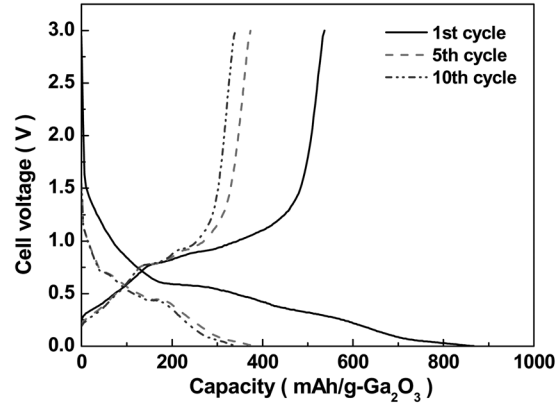


Fig. 6. Charge/discharge voltage profiles of Li/ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanorods cell.

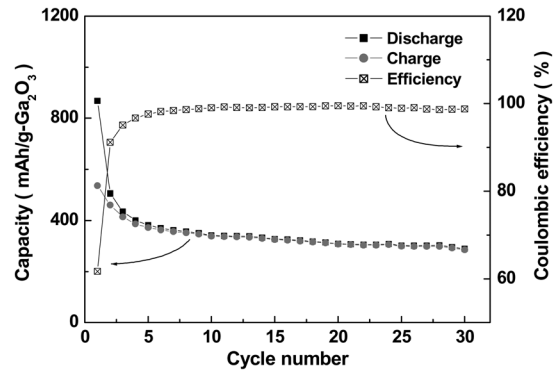


Fig. 7. Cycle performance and coulombic efficiency of Li/ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanorods cell.

을 높일 수 있다. 기존의 흑연 음극을 대체하기 위해 연구되고 있는 금속산화물 음극 재료 (NiO , CuO , Fe_2O_3 , Co_3O_4 및 MoO_3 등)들은 리튬 탈리 과정에 해당하는 전압이 1.5 V 이상이지만 Ga_2O_3 의 리튬 탈리 전압은 1 V 정도로 더욱 낮기 때문에 타 금속산화물을 적용한 전지에 비해 작동전압이 높은 전지를 구성할 수 있을 것으로 사료된다.

Fig. 6은 400 mA/g의 전류밀도로 정전류 시험하여 얻은 리튬/ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 나노로드 전지의 충·방전 곡선을 나타낸다. 리튬/ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 나노로드 전지는 첫 번째 리튬 삽입 과정에서 867 mAh/g- Ga_2O_3 의 높은 방전 용량을 나타내었으며 첫 사이클 이후 충전 및 방전 용량이 초기용량의 50% 정도로 감소되지만 5 사이클 이후 용량 감소 폭이 줄어드는 것을 알 수 있었다. 5 사이클 이후 첫 번째 리튬 삽입 시 SEI막 형성과 비가역 용량에 기여하는 Li_2O 의 생성에 해당되는 전압 구간 뿐만 아니라 LiGa , Li_3Ga_2 및 Li_2Ga 상들을

형성하는 전압구간 이 현저히 줄어들지만 초기에 비해 좋은 충·방전 가역성을 나타내었다. 따라서 비가역반응에 의한 용량 손실이 발생하는 초기 사이클 이후 갈륨의 결정격자 내로 리튬이 삽입 및 탈리 반응이 일어나 Li-Ga 금속간화합물을 형성하는 과정은 가역적인 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 리튬/ β - Ga_2O_3 나노로드 전지의 사이클 수에 따른 충·방전 용량 변화 및 효율을 나타낸 결과이다. 리튬/ β - Ga_2O_3 나노로드 전지는 첫 사이클에서 330 mAh/g- Ga_2O_3 의 높은 비가역 용량이 발생되어 62%의 낮은 충·방전 효율을 보였다. 충·방전 용량은 5 사이클까지 급격히 감소되지만 6 사이클부터 용량 감소 폭이 줄어들면서 사이클 특성이 안정화되어 30 사이클에서 약 300 mAh/g- Ga_2O_3 의 방전용량을 나타내었다. 그 뿐만 아니라 리튬/ β - Ga_2O_3 나노로드 전지는 초기에 발생하는 비가역 용량에 의해 충·방전 효율이 낮게 나타났으나 5 사이클 이후부터 약 99%의 가역성을 나타내었다.

화학기상증착법을 통해 합성된 β - Ga_2O_3 나노로드의 물리적·전기화학적 특성을 조사한 결과 높은 결정성을 가지는 β - Ga_2O_3 나노로드의 결정격자 내로 리튬의 삽입 및 탈리가 일어남을 알 수 있었고 초기 사이클 이후 좋은 가역성을 가짐을 알 수 있었다. 또한 이전에 보고된 금속산화물 음극 재료에 비해 낮은 리튬 탈리 전압을 나타내었다. 따라서 β - Ga_2O_3 나노로드는 리튬이온전지용 음극 활물질로 적용 가능한 재료임을 알 수 있었다.

4. 결 론

β - Ga_2O_3 나노로드를 화학기상증착법을 이용하여 합성하고 물리적·전기화학적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 합성된 β - Ga_2O_3 나노로드는 160 nm의 평균직경을 가지며 서로 다른 방향을 가진 다발형태를 이루고 있었으며 X-선 회절시험과 고분해능 투과전자현미경을 이용하여 결정구조를 분석한 결과 단결정의 단사정계 결정구조를 가짐을 알 수 있었다. β - Ga_2O_3 나노로드를 음극 활물질로 사용하여 전극을 제조하고 순환전압전류법 및 충·방전 시험한 결과 방전 시 리튬이 β - Ga_2O_3 나노로드의 결정격자 내로 삽입되는 과정은 4단계로 일어나며 탈리되는 과정은 3단계로 일어남을 알 수 있었다. 리튬/ β - Ga_2O_3 나노로드 전지는 첫 사이클에서 330 mAh/g- β - Ga_2O_3 의 비가역 용량을 보이며 62%의 충·방전 효율을 보였으며 이는 초기 리튬 이온 삽입 시 β - Ga_2O_3 나노

로드 음극 표면에 형성되는 SEI막과 전극 내에 형성되는 비가역 상인 Li_2O 의 생성에 의한 것으로 사료된다. 리튬/ β - Ga_2O_3 나노로드 전지는 초기에 비가역 용량이 발생되었으나 5 사이클부터 사이클 특성이 안정화되며 우수한 충·방전 효율을 나타내었다. 따라서 화학기상증착법으로 제조된 β - Ga_2O_3 나노로드는 리튬이온전지용 음극으로 기대되는 재료임을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임.(No. R01-2008-000-20940-0)

참고문헌

1. M. Yoshio, T. Tsumura, N. Dimov, *J. of Power Sources* **146**, 10 (2005).
2. J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi, C. Capiglia, J.Y. Xie, O. Yamamoto, *Solid State Ionics* **152-153**, 125 (2002).
3. H. Guo, S. Zhao, H. Zhao, Y. Chen, *Electrochim. Acta* **54**, 4040 (2009).
4. G. Wang, X. Shen, J. Yao, D. Wexler, J. H. Ahn, *Electrochem. Commun.* **11**, 546 (2009).
5. L. B. Chen, N. Lu, C. M. Xu, H. C. Yu, T. H. Wang, *Electrochim. Acta* (2009) article in press.
6. H. Liu, G. Wang, J. S. Park, J. Wang, H. Liu, C. Zhang, *Electrochim. Acta* **54**, 1733 (2009).
7. Y. NuLi, P. Zhang, Z. Cuo, H. Liu, *J. Electrochem. Soc.* **155**, A196 (2008).
8. J. Y. Luo, H. M. Xiong, Y. Y. Xia, *J. Phys. Chem. C* **112**, 12051 (2008).
9. B. Tang, G. L. Wang, L. H. Zhuo, J. C. Ge, L. J. Cui, *Inorg. Chem.* **45**, 5196 (2006).
10. C. N. R. Rao, F. L. Deepak, G. Gundiah, A. Govindaraj, *Prog. Solid State Chem.* **31**, 8 (2003).
11. G. W. Sears, *Acta Metal.* **3**, 361 (1955).
12. Y. Huang, S. Yue, Z. Wang, Q. Wang, C. Shi, Z. Xu, X. D. Bai, C. Tang, and C. Gu, *J. Phys. Chem. B* **110**, 797 (2006).
13. W. S. Shi, Y. F. Zheng, N. Wang, C. S. Lee, S. T. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**, 1115 (2001).
14. X. F. Duan, J. F. Wang, C. M. Lieber, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1116 (2000).
15. S. C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruh, H. J. Lee, C. J. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **367**, 717 (2003).
16. C. J. Wen, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 1638 (1981).
17. K. T. Lee, Y. S. Jung, J. Y. Kwon, J. H. Kim, S. M. Oh, *Chem. Mater.* **20**, 449 (2008).