

K-Birnessite를 이용한 Li-Mn Spinel 나노입자 합성 및 전기화학적 특성 평가

김준일 · 이재원[†] · 박선민 · 노광철 · 선양국*

한국세라믹기술원, *한양대학교
(2010년 6월 25일 접수, 2010년 7월 12일 채택)

Hydrothermal Synthesis of Li-Mn Spinel Nanoparticle from K-Birnessite and Its Electrochemical Characteristics

Jun-Il Kim, Jae-Won Lee[†], Sun-Min Park, Kwang Chul Roh, and Yang Kook Sun*

Energy Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Seoul 153-801, Korea

*Department of Applied Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received June 25, 2010; Accepted July 12, 2010)

본 연구에서는 리튬 2차 전지의 양극물질 중 하나인 Li-Mn spinel (LiMn_2O_4)을 합성하기 위해 전구체로 K-Birnessite ($\text{K}_x\text{MnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$)를 이용하였다. K-Birnessite는 과망간산칼륨 [KMnO_4]과 우레아 [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$]를 사용하여 수열합성법으로 합성하였고, K-Birnessite와 LiOH를 수열 반응시켜 Li-Mn spinel 나노입자를 제조하였다. 리튬함량에 따른 Li-Mn spinel의 구조 및 형상 변화와 전기화학적 특성에 대한 경향성을 알아보기 위해 LiOH와 K-Birnessite의 몰 비를 조절하여 Li-Mn spinel를 합성하였다. 합성된 분말은 X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), thermogravimetry (TG)를 이용하여 물질의 구조 및 형상을 분석하였고, 정전류법으로 양극재의 용량과 율 특성을 비교 분석하였다. 그 결과 LiOH/K-Birnessite의 몰 비가 0.8일 때 가장 큰 용량(117 mAhg^{-1})을 나타냈고, 몰 비가 증가할수록 Li-Mn spinel 중 리튬함량이 증가하여 용량은 감소하였으나, 입자 크기는 작아져서 율 특성은 점점 향상되는 경향을 보였다.

Li-Mn spinel (LiMn_2O_4) is prepared by a hydrothermal process with K-Birnessite ($\text{K}_x\text{MnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) as a precursor. The K-Birnessite obtained via a hydrothermal process with potassium permanganate [KMnO_4] and urea [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$] as starting materials are converted to Li-Mn spinel nanoparticles reacting with LiOH. The molar ratio of LiOH/K-Birnessite is adjusted in order to find the effect of the ratio on the structural, morphological and electrochemical performances of the Li-Mn spinel. X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and thermogravimetry (TG) are used to investigate the crystal structure and morphology of the samples. Galvanostatic charge and discharge are carried out to measure the capacity and rate capability of the Li-Mn spinel. The capacity shows a maximum value of 117 mAhg^{-1} when the molar ratio of LiOH/K-Birnessite is 0.8 and decreases with the increase of the ratio. However the rate capability is improved with the increase of the ratio due to the reduction of the particle size.

Keywords: lithium ion battery, Li-Mn spinel, K-Birnessite, hydrothermal

1. 서 론

Li-Mn spinel은 환경 친화적이고, 땅간의 자원이 풍부하여 값이 저렴할 뿐만 아니라 좋은 율 특성을 가지고 있어서 LiFePO_4 와 함께 하이브리드 전기자동차용 리튬 2차 전지의 양극재로서 관심을 받고 있다. Li-Mn spinel의 합성은 주로 고상법[1,2]을 이용하는데, 최근에는 전구체로 MnO_2 를 이용하여 수열합성법을 통해 나노입자 Li-Mn spinel를 합성하는 연구가 보고되었다[3].

본 연구에서는 MnO_6 팔면체 사이에 K^+ 이온이 들어있는 침상구조의 K-Birnessite를 합성하였고, 이를 전구체로 사용하여 수열반응으로 Li^+

과 K^+ 간의 이온 교환을 통해 Li-Mn spinel 나노입자를 합성하였다.

2. 실 험

Gao 등의 합성방법을 변형하여 K-Birnessite를 제조하였다[4]. 증류수 70 mL에 0.025 mol 과망간산칼륨과 0.0375 mol 우레아를 녹인 후 이 용액을 autoclave 반응기에 넣고 120 °C에서 13 h 동안 1차 수열합성을 하였다. 그리고 합성된 분말을 증류수로 세척한 후 불순물을 제거한 다음 70 °C에서 8 h 동안 건조하여 K-Birnessite를 합성하였다. 리튬 함량에 따른 Li-Mn spinel의 구조 및 형상변화와 전기화학적 특성변화를 알아보기 위해 LiOH/K-Birnessite의 몰 비를 0.5에서 2.0까지 조절하면서 200 °C에서 96 h 동안 2차 수열합성을 실시하였

[†] 교신저자 (e-mail: jwlee@kicet.re.kr)

다. 합성된 분말은 동일한 방법 및 조건으로 세척과 건조를 하였고, XRD (Rigaku, D/Max-2500/PC, Japan), FE-SEM & EDS (Hitachi, S-800, Japan) 및 TG (Netzsch, TG209, Germany)를 통해서 물질의 구조 및 형상을 파악하였다. 전기화학적 특성평가를 위해 활물질과 도전재(Super-P) 및 바인더(PVdF)의 비율을 80 : 10 : 10로 하여 전극을 제조하였다. 제조한 전극은 코인셀(CR-2016)타입의 반전지로 구성하여 정전류법으로 3.0 V에서 4.3 V까지 충방전을 통해 전기화학적 특성을 평가하였다. 이 때 음극은 Li-metal, 전해액은 1.0 M LiPF₆ (EC/EMC, 1/2 vol%) (Cheil Ind., Korea)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

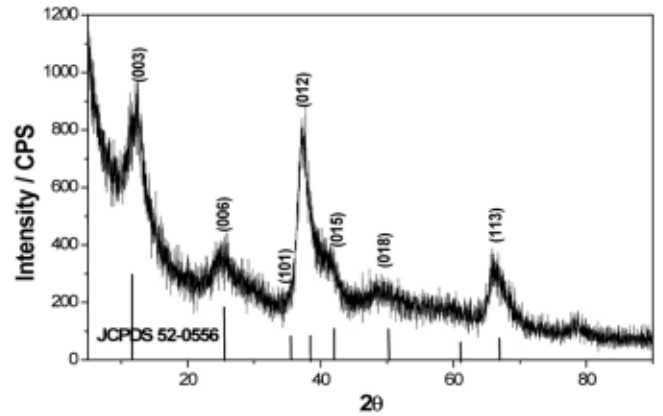
1차 수열합성을 통해 얻어진 분말에 대한 입자 형상은 Figure 1(A)에서 볼 수 있듯이 지름이 약 10~20 nm인 침상구조입자가 뭉쳐진 형상을 보였다. XRD로 분석한 결과 생성된 물질의 결정상은 Figure 1(B)에 나타난 바와 같이 6방정계의 K-Birnessite (JCPDS 52-0556)로 나타났다. 대부분의 회절피크는 넓은 폭을 나타냈는데, 이는 생성물이 나노결정으로 이루어져 있다는 것을 의미하고 JCPDS의 피크 강도에 비해(003) 피크가 약하게 나타난 것은 MnO₂층의 성장이 ab 축 방향으로 편향되어 나타난 결과로 해석이 가능하다[5]. EDS분석 결과, K/Mn의 원자 비율이 약 0.09로 나타났다. TG분석결과, 100 °C까지 분말의 흡착 수분이 증발되고, 결정수의 제거에 의해 240 °C까지 5.67%의 추가적인 중량 감소를 보였다. 이러한 결과들을 종합해 볼 때 합성된 K-Birnessite의 조성은 K_{0.09}MnO₂ · 0.3H₂O임을 확인할 수 있었다.

2차 수열합성은 LiOH/K-Birnessite의 물 비를 0.5, 0.8, 0.9, 1.0, 1.2, 2.0으로 조절하여 실시하였다. 이 때 얻어진 물질은 XRD분석 결과 Figure 2(A)에서 볼 수 있듯이 대부분이 Li-Mn spinel로 나타났다. LiOH/K-Birnessite의 물 비가 0.5일 때 MnO₂상이 검출되었는데, 이는 LiOH의 양이 부족하여 반응하지 않은 K-Birnessite 중 K⁺이온이 빠져 나가면서 MnO₂로 전환된 결과로 예상된다. SEM 사진 역시 LiOH/K-Birnessite의 물 비가 0.5일 때를 제외한 모든 샘플은 나노 입자 형상을 나타냈다. 이로부터 K⁺~Li⁺ 이온 교환 및 Li-Mn spinel 형성과정에서 침상 형태의 모폴로지가 붕괴되는 것을 알 수 있다. 그리고 LiOH/K-Birnessite의 비율이 증가할수록 조대한 정팔면체 모양의 결정들이 사라지고 점점 입자크기가 작아지는 현상을 보였다.

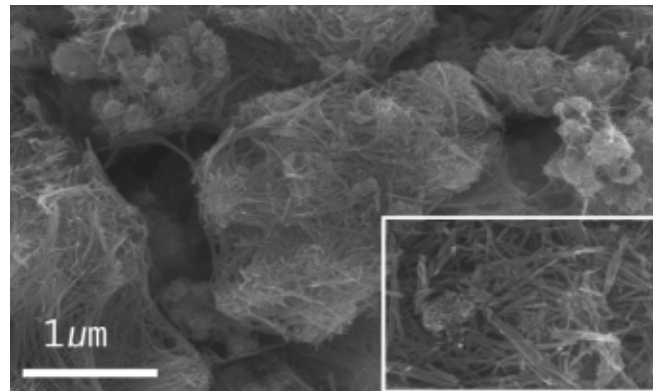
전기화학적 특성 측정된 결과 Figure 3(A)에서처럼 LiOH/K-Birnessite의 물 비가 0.8일 때, 가장 높은 용량(117 mAhg⁻¹)을 나타냈고, 물 비율이 점점 높아질수록 용량은 감소하는 경향을 보였다. XRD 분석결과 LiOH/K-Birnessite의 물 비가 증가할수록 격자 상수값은 감소하는데, 이는 Li-Mn spinel 중 리튬함량의 증가를 의미하며, 리튬함량의 증가에 의한 망간 산화수 증가가 용량감소로 이어진 것으로 추정된다[6]. Figure 3(B)에서 보는 바와 같이 LiOH/K-Birnessite의 물 비가 점점 증가할수록 율 특성이 향상되는 경향을 보였는데, 그 이유는 이미 위에 언급했듯이 물 비가 점점 증가할수록 입자크기가 작아져서 리튬의 확산 거리가 짧아지기 때문이라고 생각된다. 이는 비표면적의 증가를 의미하므로 Li-Mn spinel의 율 특성에 긍정적인 영향을 미치는 것으로 판단된다[7].

4. 결 론

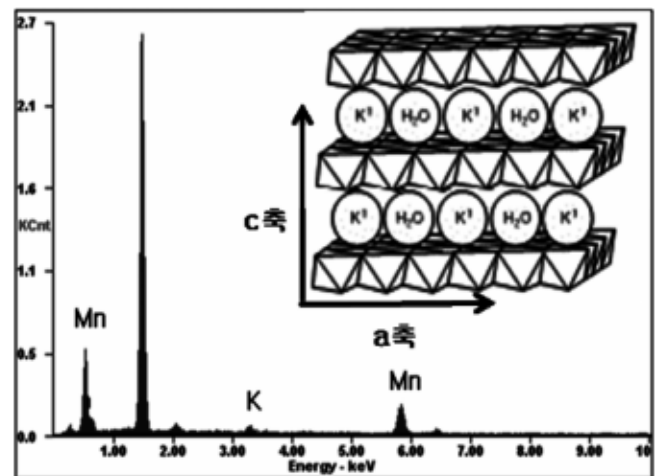
Li-Mn spinel의 전구체로 침상구조의 K-Birnessite를 이용하여 수열



(A)



(B)



(C)

Figure 1. (A) XRD pattern, (B) SEM image, and (C) EDS spectrum (inset: a schematic illustration of the crystal structure) of the K-Birnessite nanorods obtained from hydrothermal reaction.

합성을 통해 Li-Mn spinel 나노입자를 합성하였다. 이 때, LiOH/K-Birnessite의 물 비가 0.8 이상에서 순수한 Li-Mn spinel을 얻을 수 있었다. 합성된 Li-Mn spinel의 전기화학적 특성을 측정한 결과 LiOH/K-Birnessite가 0.8일 때 가장 높은 용량(117 mAhg⁻¹)을 나타내었고, LiOH/K-Birnessite의 비율이 증가할수록 용량은 감소하였다. 그 이유는 LiOH/K-Birnessite의 비율에 따른 Li-Mn spinel 중 리튬 함량변화 때문으로 생각된다. 또한 리튬 함량이 증가할수록 입자크기가 작아져

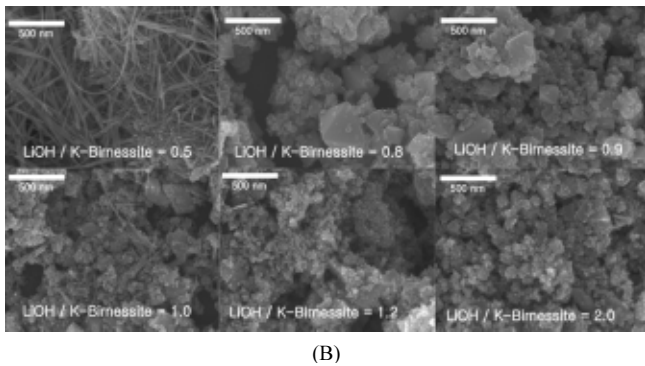
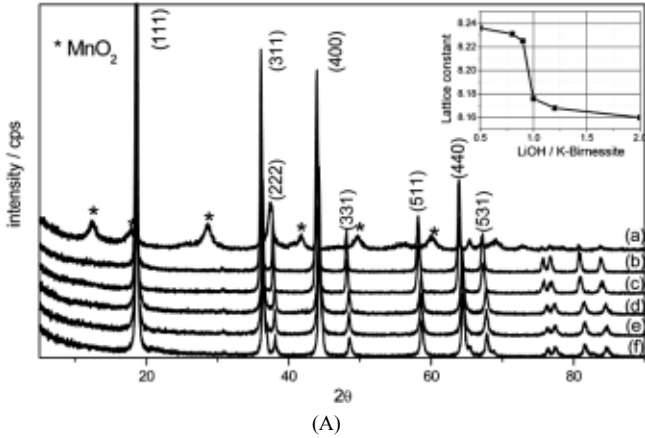


Figure 2. (A) XRD pattern of the Li-Mn spinel obtained with various molar ratio (LiOH/K-Bimessite). ((a) 0.5, (b) 0.8, (c) 0.9, (d) 1.0, (e) 1.2, (f) 2.0) (inset: lattice constant of the Li-Mn spinel) and (B) SEM image of the Li-Mn spinel.

서 리튬의 확산거리 감소로 인해 율 특성에 긍정적 영향을 미치는 것으로 생각된다.

감 사

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단-신기술 융합형 성장동력사업 (과제번호 2009-0093743)의 지원을 받아 수행된 연구임.

참 고 문 헌

1. L. Tao, Q. Weihua, Z. Hailei, and L. Jingjing, *Mater. Lett.*, **60**, 1251 (2006).

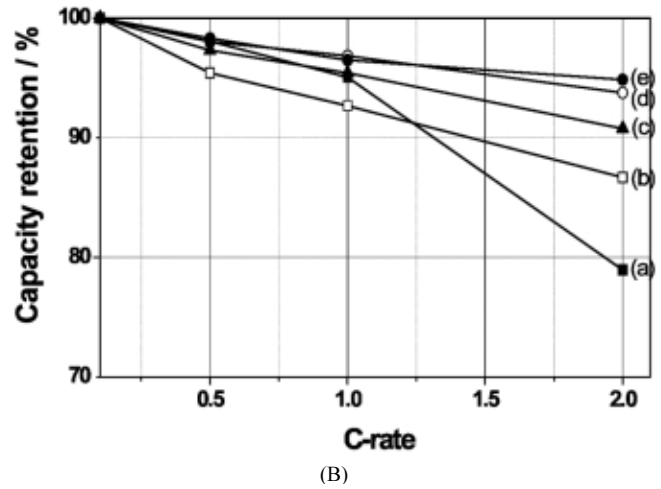
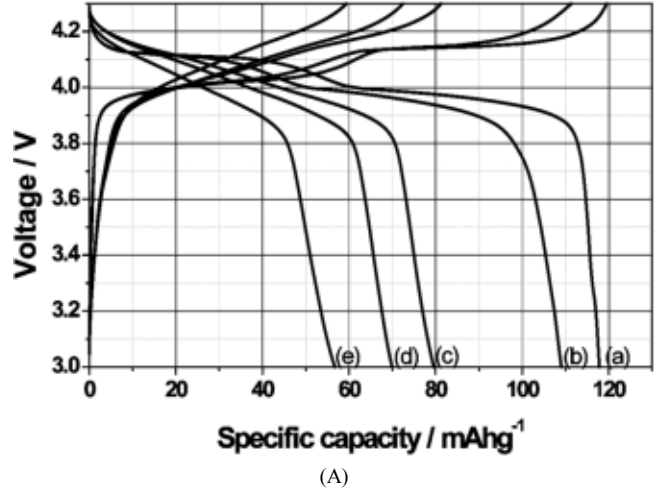


Figure 3. (A) Specific capacity of the Li-Mn spinel obtained at various ratio of LiOH/K-Bimessite at 0.1C-rate ((a) 0.8, (b) 0.9, (c) 1.0, (d) 1.2, (e) 2.0) and (B) Ragone plot.

2. L. Tain and A. Yuan, *J. Power Sources*, **192**, 693 (2009).
 3. L. H. Jiang, *J. Power Sources*, **172**, 401 (2007).
 4. L. Gao, L. Fei, and H. Zheng, *Mater. Lett.*, **61**, 1785 (2007).
 5. H. T. Zhu, J. Luo, H. X. Yang, J. K. Liang, G. H. Rao, J. B. Li, and Z. M. Du, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 17089 (2008).
 6. Y.-S. Lee, Y.-K. Sun, and K.-S. Nahm, *Solid State Ionics*, **109**, 285 (1998).
 7. C.-H. Lu and S.-W. Lin, *J. Power Sources*, **97**, 458 (2001).