

층상 결정구조 이산화망간의 Li 이차전지 응용

김 사 훈 · 오 승 모
서울대학교 공업화학과

Mn 산화물을 이차전지 양극재료로 응용하려는 시도는 이미 오래전부터 시작되었지만, spinel 구조 이외에는 별다른 성과가 없는 실정이다. 그러한 이유는 3차원적인 framework을 형성하는 spinel에 비하여 구조적인 안정성면에서 취약하며 또한 전지전압이 상대적으로 작기 (ca. 3V) 때문이다. 그러나 단위무게당 에너지밀도가 spinel 형보다 크며, 특히 층상구조의 경우 결정구조의 특징상 2차원적인 interlayer gap을 통한 빠른 ionic diffusion을 기대할 수 있다는 장점을 지니므로 연구의 대상으로 주목받고 있다.

K^+ 이온의 Mn에 대한 상대적인 양과 산화분위기가 층상구조가 형성되도록 유도하는 주된 요인으로 작용하므로, K salt, Li salt 그리고 Mn oxide를 적절한 조성으로 혼합한 뒤 air 분위기 800°C 또는 1050°C에서 2시간 2회 열처리하여 층상구조 이산화망간을 얻을 수 있었다. 이렇게 얻어진 이산화망간을 양극재료로 하는 Li / PC+DME-LiClO₄(1:1 vol/1M) / MnO₂ 전지를 구성하여 충방전 테스트(C/3), CV, EVS 등의 전기화학적 분석을 수행하였다.

800°C에서 합성된 이산화망간은 160mAh/g 이상의 초기 용량을 나타내었으나 계속 유지되지 못하며 조금씩 감소하는 문제점이 드러났다. 이것은 초기의 층상구조의 결정성이 파괴되어 새로운 (또는 비가역적인) 상으로 변이되기 때문임을 알 수 있었다. 이 현상은 충방전이 반복됨에 따라 spinel-related 상이 성장하며 또한 K^+ 이온이 pillaring cation으로서 적절하게 작용하지 못한다는 사실과 관련있음을 알 수 있었다. 이렇게 spinel-related 상으로 전이되는 현상은 이미 여러 연구자들에 의해 발표된 바 있다. 그러나 1050°C에서 합성된 이산화망간은 낮은 온도에서 합성된 것에 비하여 조금 작은 초기 용량을 보이지만(ca. 130mAh/g) 용량감소의 정도가 심하지 않으며 또한 초기의 층상결정구조를 그대로 유지하고 있음을 발견할 수 있었다.

이러한 차이는 합성과정에서 1000°C 부근에서 나타나는 endothermic 반응과 관련이 있으며, 이 반응온도 전후에서 이산화망간 결정의 공간군이 변화하는 것을 알 수 있었다. 이러한 공간군의 변화는 Rietveld refinement를 통해서 확인할 수 있었다. 따라서 1000°C 이상에서 합성된 이산화망간이 비록 조금 작은 용량을 가지지만 초기의 결정구조를 유지하면서 용량감소를 억제할 수 있다는 사실을 알 수 있었다.