



工學碩士 學位論文

리튬이차전지 양극소재용 LiMnBO₃의 전기화학적 사이클 특성과 용량 저하에 관한 연구

A study on the cycle performance and capacity fading mechanism of $LiMnBO_3$ as a cathode material



2015年 2月 釜慶大學校 大學院 材料工學科

趙海 仁



工學碩士 學位論文

리튬이차전지 양극소재용 LiMnBO₃의 전기화학적 사이클 특성과 용량 저하에 관한 연구

A study on the cycle performance and capacity fading mechanism of $LiMnBO_3$ as a cathode material

for Li-ion batteries

指導教授 鄭 海 用

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2015年 2月 釜慶大學校 大學院 材料工學科

趙海仁



趙 海 仁의 工學碩士 學位論文을認准함

2015年2月



委員 工學博士 안 용 식 (印)

委員 工學博士 정 해 용 (印)



SNILE

ot II

Abstract

1. 서론

- 2. 이론적 배경
 - 2.1 리튬이차전지
 - 2.1.1 리튬이차전지 개요
 - 2.1.2 리튬이자천지 원리
 - 2.2 리튬이차전지의 구성
 - 2.2.1 양극활물질2.2.1.1 층상구조 화합물
 - 2.2.1.2 스피넬 화합물
 - 2.2.1.3 올리빈 화합물
 - 2.2.1.4 보레이트 화합물
 - 2.2.2 음극활물질
 - 2.2.3 전해질

3. 실험방법

- 3.1 양극 활물질 합성
- 3.2 전극 제조
- 3.3 전지 조립
- 3.4 전기화학적 특성 평가
- 3.5 in-situ / ex-situ X-ray diffraction
- 3.6 Time resolved X-ray diffraction



4. 실험 결과 분석 및 고찰

- 4.1 합성 비율에 따른 LiMnBO3의 구조 분석
- 4.1.1 결정구조 분석
- 4.1.2 미세구조 분석
- 4.2 합성 비율에 따른 LiMnBO3의 전기화학적 특성
- 4.2.1 전기화학적 특성

4.2.2 수명 특성

4.3 합성 비율에 따른 LiMnBO₃의 안정성 평가

SG

- 4.3.1 X-ray diffraction을 이용한 구조 안정성 분석
- 4.3.2 Time-resolved X-ray diffraction을 이용한 열적 안정성 분석

st u

5. 결론

참고문헌



A study on the cycle performance and capacity fading mechanism of $LiMnBO_3$ as a cathode material for Li-ion batteries

Cho Hae-In

Department of Materials Science and Engineering. The Graduate School. Pukyoung National University, Busan, Korea

Abstract

Recently polyanion-based materials (PO_4^{3-} , BO_3^{3-} , silicate, etc.) have been studied as cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries due to their advantages over the commercial metal oxide cathode materials (LiCoO₂, Li(Ni_xCo_yMn_z)O₂, etc.): low cost, thermal and chemical stability and low toxicity.

However polyanion-based cathodes, such as LiFePO₄, have some problems of low theoretical capacity(170 mAh g⁻¹) due to their high molecular weight compared to other metal oxide cathode materials(~280 mAh g⁻¹). Therefore, alternative polyanion-based cathode materials of higher energy density, including silicates and borates, have developed due to its relatively low energy density.

 $LiMnBO_3$ is highlighted as a prospective cathode materials for their high theoretical capacity of 222 mAh g⁻¹. Moreover boron is abundance material in the earth's crust and has slightly less electronegativity than phosphorous. Although LiMnBO₃ has large theoretical capacity, its electrochemical properties have not been satisfied for the lithium rechargeable batteries.



In this work we have synthesized LiMnBO₃ and lithium excess $Li_{1.2}Mn_{0.9}BO_3$ to improve the electrochemical properties such as capacity and cycleability by solid-state method. The synthesized materials have been characterized using X-ray diffraction, scanning electron microscope(SEM) image and charge-discharge profile analysis. Also we used Ex-situ X-ray diffraction to compare cycle performance of the synthesized materials and the thermal stability of LiMnBO₃ and $Li_{1.2}Mn_{0.9}BO_3$ was studied using Time-resolved X-ray diffraction.





List of Figures

- Fig. 2.1 Comparison of the voltage-capacity and energy densities of various secondary batteries.
- Fig. 2.2 Schematic diagram of intercalation/deintercalation process of the lithium ion battery
- Fig. 2.3 Discharge voltage curves of various cathode materials
- Fig. 2.4 The crystal structures of layered-structure $LiMO_2$
- Fig. 2.5 The crystal structures of spinel-structure LiM_2O_4
- Fig. 2.6 The crystal structures of olivine-structure LiFePO₄
- Fig. 2.7 Schematic diagrams of $LiMnBO_3$ polymorphic structures (a) monoclinic (C2/c), (b) hexagonal (P-6) structure
- Fig. 4.1.1 X-ray diffractions of (a) LiMnBO₃, (b) $Li_{1.2}Mn_{0.9}BO_3$
- Fig. 4.1.2 SEM micrographs of (a) LiMnBO_3, (b) ${\rm Li}_{1.2}{\rm Mn}_{0.9}{\rm BO}_3$
- Fig. 4.1.3 The first charge and discharge curves of (a) LiMnBO₃, (b) $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.9}\text{BO}_3$
- Fig. 4.2.1 Cycle performance of (a) $LiMnBO_3$, (b) $Li_{1.2}Mn_{0.9}BO_3$



- Fig. 4.2.2 Voltage profile of $Li_{1.2}Mn_{0.9}BO_3$ for cycled at C/20 rate after (a) 1st cycled, (b) 2nd cycled, (c) 10th cycled
- Fig. 4.2.3 Ex-situ XRD patterns of pristine and $1^{\rm st}$ charged electrodes of (a) LiMnBO_3, (b) ${\rm Li}_{1.2}{\rm Mn}_{0.9}{\rm BO}_3$
- Fig. 4.2.4 Ex-situ XRD patterns of $Li_{1.2}Mn_{0.9}BO_3$, after (a) 1^{st} , (b) 2^{nd} and (c) 10^{th} charged electrode
- Fig. 4.2.5 In-situ XRD pattern of LiMnBO $_3$ during 1^{st} charging
- Fig. 4.2.6 In-situ XRD pattern of $Li_{1.2}Mn_{0.9}BO_3$ during 1^{st} charging
- Fig. 4.2.7 Time resolved XRD pattern of LiMnBO3
- Fig. 4.2.8 Time resolved XRD pattern of Li_{1.2}Mn_{0.9}BO₃



List of Table

Table 2.1 Properties of cathode materials

Table 2.2 Structural parameters of lithium metal borates

Table 2.3 Properties of typical anode materials

Table 2.4 Physical properties of electrolytic solvents





디지털화, 정보화가 진행될수록 에너지 저장 장치의 이동성이 중요해지며, 지 구온난화에 따른 환경규제가 심해질수록 무공해 에너지원의 필요성이 커지게 되었다. 현재 소형 이차전지의 수요는 IT기기의 소형화, 경량화, 고성능화 요 구에 따라 리튬이차전지가 시장을 주도해 나가고 있고, 환경 및 에너지 문제 의 해결방안중의 하나인 전기자동차의 실현으로 인해 대형 이차전지의 개발에 대한 연구가 활발히 진행되어 지고 있다.

대용량의 전지가 요구되면서 전지의 안정성이 크게 중요시 되고 있다. 상용 화되어 있는 양극재의 층상구조는 특성상 과충전시 구조가 불안정해지면서 비 가역적으로 변형되며, 고온에서 전이금속의 용출이나 산소발생 반응과 같은 열적 안정성 문제로 인해 새로운 구조의 물질이 요구되어 왔다.

미국 텍사스 대학의 Goodenough그룹에서 1997년 처음으로 [PO₄]³⁻의 다음이 온(polyanion)을 기본으로 하는 전이금속인산화물에서 리튬 이온에 대한 전기 화학적 전지반응이 가능하다는 것이 발표되었다[1, 2]. 전이금속인산화물은 같 은 전이금속산화물과 비교하여 상대적으로 높은 작동전압을 보여주는 특징을 갖으며, 전이금속인산화물 중 가장 유망한 물질로 알려진 LiFePO₄의 경우 낮 은 가격과 높은 안정성을 바탕으로 오랜 수명을 유지하는 장점을 가지고 있다 [3-5]. 또한 강한 결합력을 가지고 있는 PO₄구조로 인해 리튬 이온이 빠져나 간 후에도 그 결정성을 유지하며 높은 전기화학적, 열적 안정성을 보이기 때 문에 다양한 전동공구 및 전기자동차 활용에 적합한 재료로 주목 받아지고 있 다[6]. 그러나 LiFePO₄의 경우 전자전도도가 낮고 리튬 이온 확산속도가 느린 단점을 가지고 있어 전도성 물질의 코팅, 첨가 등으로 전도성을 향상시키고 있고[7, 8], 또한 다음이온의 큰 분자량으로 인해 다른 양극활물질과 비교하여 낮은 이론용량(170mAh/g)을 갖는 문제가 있다.

이와 같은 이유로 다음이온계열에 기반을 둔 물질의 연구가 진행되어져 왔으 며, 그 중 보레이트(borate) 계열의 물질이 연구되었다. 보레이트 계열의 물질 은 B이온이 포스페이트(phosphate)의 P이온에 비해 가벼워, 산소산 음이온 [BO₃]³⁻가 [PO₄]³⁻와 비교하여 훨씬 더 가볍기 때문에 222mAh/g의 높은 이론

- 1 -

Collection @ pknu

용량을 가지며 LiFePO₄의 대체물질로 주목받기 시작하였다[9, 10]. 그러나 선 행 보고된 바에 의하면 구조적으로 발생하는 저항에 의해 큰 이론용량에 50% 도 채 활용하지 못하고 80mAh/g정도의 낮은 방전용량을 가지는 것으로 알려 져 있다[11-13].

본 연구에서는 실제 방전용량이 낮은 기존의 LiMnBO₃의 전기화학적 특성을 향상시키기 위해 원자가 충전 상태(charge valence)를 맞추어 망간 대신 추가 적으로 리튬을 과량 첨가하여 리튬 망간 보레이트 화합물을 합성하였다. 이로 인해 기존의 LiMnBO₃보다 2배 이상의 방전용량을 발휘할 수 있으나, 충·방 전을 통한 전기화학적 반응 시 기존 보레이트 화합물과 비교하여 현저히 떨어 지는 수명 특성의 결과를 볼 수 있었다. 따라서 기존의 LiMnBO₃와 비율을 달 리 합성한 Li_{1.2}Mn_{0.9}BO₃의 사이클에 따른 충전 및 방전 상태에서의 구조적 안 정성을 확인해 보기 위해 X-선을 이용한 ex-situ XRD와 in-situ XRD 분석기 법을 사용하였다. 이를 통해 전기화학반응에 따라 리튬이 삽입/탈리되는 과정 에서의 구조변화 중심으로 용량저하의 원인을 분석하였으며, LiMnBO₃의 합성 비율에 따른 차이점을 규명해 내었고, 또한 Time-resolved XRD 기법을 이용 하여 열적 안정성을 확인해 보았다.

2. 이론적 배경

2.1 리튬이차전지

2.1.1 리튬이차전지 개요

전기화학 셀은 화학에너지를 전기에너지로 변환하거나 전기에너지를 화학에 너지로 변화하는 소자의 가장 작은 단위 구조를 말하며, 여러 개의 전기화학 셀이 모여 있는 시스템을 전지라고 한다. 전지에서 일차전지는 전극에서의 산 화·환원반응이 비가역적인 반면, 이차전지는 산화·환원반응이 가역적이며 반복적 사용이 가능하다. 따라서 이차전지는 일차전지와 달리 충전하여 여러 번 반복 사용할 수 있다는 장점을 가지고 있으며, 전극에서는 산화뿐만 아니 라 환원반응도 일어날 수 있으므로 방전 시 산화전극의 역할을 하던 전극은 충전 시 환원전극으로 전환된다.

이차전지에는 자동차에 많이 사용되는 납축전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-수 소 전지와 소형 전자 제품에 주로 사용되는 리튬이온전지, 리튬이온폴리머 전 지 등이 있다. 리튬이차전지는 리튬염 전해액을 사용하는 이차전지로 양극활 물질, 음극활물질, 전해질, 분리막 및 용기로 구성되어 있다. 리튬은 원자번호 3번으로 금속 중에서 가장 가벼워 3860mAh/g의 높은 이론용량 값과 표준 환 원 전위가 3.04V(vs. N.H.E)로 가장 낮은 값을 가지고 있기 때문에 높은 에너 지 밀도의 전지로 큰 주목을 받아왔다. 리튬은 전자를 잃고 양이온이 되려는 경향이 강하므로, 리튬이온전지는 기존의 납축전지 및 니켈전지 보다 우수한 작동전압 및 에너지 용량을 구현한다. 이러한 이유로 다양한 이차 전지 중에 가벼우면서도 작은 크기로 많은 에너지를 저장할 수 있는 리튬이차전지가 이 차전지 시장을 주도해 나가고 있다.

리튬전지는 G. N. Lewis에 의해 1910년대에 처음 연구되기 시작하였으며, 1970년대에 다양한 형태의 리튬전지가 개발되었다. 1970년대부터 양극으로 칼 코겐 화합물(TiS₂, MoS₂)과 같은 리튬 삽입 화합물을 사용하는 리튬이차전지의



개발을 위한 많은 연구가 진행되었으며[14], 1991년 일본 Sony에 의해 IT기기 용 원통형 전지로써 LiCoO₂를 양극으로 탄소를 음극으로 사용하는 리튬이차 전지가 최초로 상업화된 이후, 전극활물질에 대한 다양한 연구가 시작되었고 [15, 16], 이로 인해 전동공구 및 전기자동차 시장으로 지속적으로 용도가 확 장되어졌다. 그림 1.1을 통해 지금까지 알려진 3~4V 영역의 주요 양극활물질 의 전극 전위를 용량과 함께 나타내었다.







Fig. 2.1 Comparison of the voltage-capacity and energy densities of various secondary batteries.



2.1.2 리튬이차전지 원리

전자의 이동은 서로 다른 두 재료 사이에 일어나는 전위차에 의해 발생하게 된다. 이를 바탕으로 전지의 기본원리는 설명할 수 있다. 두 전극은 서로 다른 전위를 가지고 있기 때문에 전위차가 발생하게 되며, 여기서 전위는 전기장 내에서 단위 전화가 받는 위치에너지로서, 전위차에 의해 각각의 전극에서는 산화·환원 반응이 일어나게 된다.

리튬이온전지는 전기화학적으로 리튬이온을 삽입할 수 있는 양극과 음극으로 구성되어 있으며, 리튬이온이 이동할 수 있는 매개체로서 유기용매인 전해질 을 사용한다. 양극은 충·방전 시 리튬이온의 삽입(intercalation)과 탈리 (deintercalation)가 가역적으로 일어나야 하며, 양극활물질로는 리튬을 포함하 고 있는 전이금속화합물을 사용하게 되는 데, 이는 리튬이온이 삽입/탈리 시 전하 중성상태를 만족시키기 위한 산화수의 변화가 필수적이기 때문이다. 이 와 같이 리튬이온의 삽입/탈리가 가능한 가장 대표되는 물질로는 코발트산 리 튬(LiCoO₂)이 있다.

리튬이온전지의 작동원리는 충전 시 양극활물질에 포함되어 있는 리튬이온이 구조 내에서 격자 밖으로 탈리되면서 전이금속산화물이 산화되고 이 반응을 통해 전자는 외부도선으로 방출된다. 빠져나온 리튬이온은 전해액을 통해 음 극으로 이동하여 음극활물질의 층간으로 삽입되며, 방전 시 충전과 반대로 음 극활물질 사이에 삽입되어 있던 리튬이온을 이동하여 다시 양극활물질 사이로 삽입되고 외부도선을 통해 전달받은 전자에 의해 전이금속산화물은 환원되게 된다. 대표적인 양극활물질인 LiCoO₂를 통해 충전 시 양극과 음극에서 일어나 는 반응의 화학식은 다음과 같으며, 이를 그림2.2로 나타내었다.

충전시 양극 : LiCoO₂
$$\rightarrow$$
 Li_{1-x}CoO₂ + xLi⁺ + xe⁻
음극 : xLi⁺ + xe⁻ + C₆ \rightarrow LiC₆

- 6 -

Collection @ pknu



Fig. 2.2 Schematic diagram of intercalation/deintercalation process of the lithium ion battery



2.2 리튬이차전지의 구성

이차전지의 구성요소는 크게 양극활물질, 음극활물질, 분리막 그리고 전해질 로 구분지어 볼 수 있다. 현재 상용화 되어 있는 리튬이차전지의 경우 양극으 로는 전이금속산화물, 음극으로는 흑연, 전해질로는 유기용매를 사용하여 제조 된다.

2.2.1 양극활물질

양극활물질은 3d 전이금속산화물이 주로 사용되며, 3d 전이금속의 경우 4d 와 5d 전이금속에 비해 전극전위가 높고, 상대적으로 가벼우며 크기가 작아 단위 무게 및 단위 부피당 용량에서 유리하다.

양극활물질은 충·방전 과정에서 에너지 효율을 높이기 위해 가역적인 반응 과 일정한 평탄 전위를 나타내어야 하며, 고출력을 위해서는 전자전도도와 이 온전도도가 높아야 한다. 또한, 구조 내에서 리튬이온의 삽입과 탈리가 가능해 야 하며, 결정구조가 이의 과정에서 비가역적 반응을 하게 되면 전지의 수명 을 단축시키기 때문에 충·방전 시 가급적 상전이가 일어나지 않아야 한다. 대표적인 양극활물질로는 리튬 전이금속 산화물인 충상구조의 LiMO₂, 스피넬 구조의 LiM₂O₄ 등과 리튬전이금속 다중산 화합물인 올리빈구조의 LiMPO₄ 등 이 있다. 표 2.1 은 여러 가지 양극활물질의 용량 및 평균 전위 등 전극의 특 성을 나타내고 있으며, 그림 2.3 으로 양극활물질 별 방전 전압곡선을 통해 각 각의 상용용량(상업적 가용용량)을 나타내었다.



아그하므지	이론용량	상용용량	평균 전위	진 밀도
장구철물건	(mAh/g)	(mAh/g)	(V vs. Li/Li ⁺)	(g/cc)
LiCoO ₂	274	~150	3.9	5.1
LiNiO ₂	275	215	3.7	4.7
$\operatorname{LiNi}_{1-x}\operatorname{Co}_x\operatorname{O}_2$	~280	~180	3.8	4.8
$\mathrm{LiNi}_{1/3}\mathrm{Mn}_{1/3}\mathrm{Co}_{1/3}\mathrm{O}_2$	278	~154	3.7	4.8
LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	280	130-140	3.8	4.6
LiMn ₂ O ₄	148	~130	4.0	4.2
$\operatorname{LiMn}_{2-x}\operatorname{Mn}_{x}\operatorname{O}_{4}$	148	~100	4.0	4.2
LiFePO ₄	170	~160	3.4	3.6

table 2.1 Properties of cathode materials





Fig. 2.3 Discharge voltage curves of various cathode materials



2.2.1.1 층상구조 화합물

충상구조를 갖는 LiMO₂ 형태의 리튬전이금속 산화물은 산소이온이 육방 밀 집 쌓기를 하여 조밀한 층을 쌓고 있으며, 그 층 간 사이의 빈 공간을 리튬이 온과 전이금속 이온이 이온결합하고 있는 구조로 가장 조밀한 결정 구조를 나 타내고 있다. 즉 리튬, 전이금속, 산소가 [111] 면을 따라 O-Li-O-M-O-Li-O-M-O배열을 하며 규칙적인 구조를 형성하고 있다. 충상형 LiMO₂ 양극활물질 의 구조는 그림 2.4를 통해 확인해 볼 수 있다.

층상구조의 대표적인 양극재료로는 LiCoO₂, LiNiO₂, LiMnO₂ 등이 있으며[17], 이 중 LiCoO₂는 제조가 쉬워 대량생산에 용이하여 현재 리튬이차전지 양극활 물질로 가장 많이 사용되고 있다. LiCoO₂의 경우 약 4V의 높은 작동전압을 가지며, 전기전도도가 높고, 274mAh/g의 높은 이론용량을 갖는 장점을 가지 고 있다. 그러나 탈리되는 리튬의 양이 Li_{1-x}CoO₂가 x < 0.5 로 제한될 수 있 는 단점이 있다. 이는 x > 0.5 의 경우 O3 와 P3 의 층상구조가 혼합되어 있는 상태가 되어, 일부는 단사정계 구조로 상전이가 일어나기 때문에 비가역적이 된다. 이와 같은 이유로 높은 이론용량을 갖음에도 불구하고 실제 용량은 이 론용량의 60% 정도인 150mAh/g 밖에 사용되지 못하고 있다[18].

따라서 LiCoO₂의 안정한 전기화학적 특성에 LiNiO₂의 고용량성, LiMnO₂의 가격 경쟁력 면에서 유리하면서도 열적으로 안정한 망간의 장점을 서로 결합 시켜 전기화학적으로 우수한 3성분계의 층상구조 산화물의 연구가 진행되고 있다[19, 20].



- 11 -



Fig. 2.4 The crystal structures of layered-structure LiMO_2



입방정계의 스피넬(spinel)구조를 갖는 LiM2O4 화합물은 그림 2.5 에서 보는 바와 같이 ABCABC 골격의 면십입방구조(FCC)를 형성하고 있다. 스피넬 화합 물의 대표적인 양극활물질은 LiMn₂O₄로, 망간의 풍부한 매장량과 친환경적이 며 망간의 다양한 산화수(Mn²⁺ ~ Mn⁴⁺)로 인해 높은 용량을 구현하기 유리한 장점을 가지고 있다. 그러나 망간은 스피넬 구조에서 사면체 자리 혹은 팔면 체 자리를 차지할 수 있기 때문에 다양한 조성의 산화물이 합성될 수 있으며. 다른 양극활물질에 비해 합성이 복잡하고 다양한 상전이가 일어나는 단점을 가지고 있다. 양극활물질의 표면은 활물질의 조성과 관계없이 초기에는 항상 리튬의 함량이 과량인 과방전상태가 된 후 내부로 확산하므로, 표면은 열역학 적 평형이 파괴되어 입방정계에서 정방정계로 비가역적 상전이가 발생하며, 충전 시 표면의 리튬이온의 양이 내부에 비해 매우 적기 때문에 비가역적 상 전이에 의해 결정구조가 파괴된다. 또한 방전 시에는 전극 표면의 망간이온의 불균형화 반응에 의해 Mn²⁺가 형성되어 산성 전해질에 용해된다. 이렇게 용 해된 망간이온으로 인해 양극활물질 LiMn, O, 의 양은 감소하게 되며, 망간이온 은 음극에서 금속으로 전착(electrodeposition)되어 리튬이온의 이동에 방해가 되거나, 전해질을 분해시키는 촉매로 작용하여 용량을 저하시키는 단점을 가 지고 있다. 그렇기 때문에 산화수 3+이하의 전이금속이온으로 치환하여 Mn³⁺ 이온에 의한 Jahn-Teller 비틀림 현상을 효과적으로 감소시키고, 산화수가 2+ 혹은 3+인 금속이 망간 자리로 치확하게 되면 망간의 평균원자가가 증가하기 때문에 구조적으로 안정하여 수명특성이 크게 향상되는 연구들이 진행되었다.



- 13 -



Fig. 2.5 The crystal structures of spinel-structure ${\rm LiM_2O_4}$



다음이온을 기본으로 하는 올리빈(olivine)구조는 모든 산소이온이 [PO₄]³⁻를 형성하고 있으며, P-O의 강한 결합으로 인해 리튬이온이 모두 빠져나가더라 도 구조를 유지하고 있기 때문에 구조적, 열적으로 매우 안정한 장점을 가지 고 있다. 올리빈 화합물의 대표적인 물질로는 LiFePO4로, 매장량이 풍부한 Fe 원소로 인해 상용화된 LiCoO2의 Co보다 훨씬 저가이며 친환경적이다. 또한 LiFePO4는 구조가 매우 안정하며 화학적 안정성 또한 매우 높은 장점을 가지 고 있다. 그러나 전자전도도가 낮고 리튬이온 확산 속도가 느린 단점을 가지 고 있기 때문에 전도성 물질의 코팅 및 첨가 등으로 전자전도성을 향상시키고 있다[21, 22]. 그림 2.6 을 통해 LiFePO4의 구조를 살펴보면 올리빈계 LiFePO4 는 육방밀집구조를 하고 있으며, 팔면체자리의 50%가 Fe 원자에 의해 차지되 며 육방밀집구조의 산소 배열에서 사면체 자리의 1/8 을 P 원자가 차지하고 있 다. 리튬이온은 c 축 방향으로 모서리 공유 팔면체의 선형사슬로 되어 있으며 FeO6 팔면체는 꼭짓점을 공유하는 지그재그 면을 형성하고 있다. 각 리튬이온 은 두 개의 Fe 원자와 두 개의 PO₁사면체와 함께 모서리 공유를 이루고 있다. LiFePO4의 이론용량은 170mAh/g이며 평균 작동전압은 3.4V 로 전해질을 분 해시킬 정도로 높지는 않으면서도 에너지 밀도를 유지할 수 있기 때문에 철 화합물들 중에서 가장 우수한 양극활물질이라고 할 수 있다.

- 15 -



Fig. 2.6 The crystal structures of olivine-structure LiFePO_4



2.2.1.4 보레이트 화합물

다음이온 계열에 기반을 둔 물질의 연구가 진행되어 오면서 그 중 보레이트 계열의 물질이 연구되었다. 보레이트 계열의 물질은 B이온이 포스페이트의 P 이온에 비해 가벼워, 산소산 음이온 $[BO_3]^3$ -가 $[PO_4]^3$ -와 비교하여 훨씬 더 가볍기 때문에 222mAh/g의 높은 이론용량을 가지며 LiFePO₄의 대체물질로 주목받기 시작하였다[9, 10]. LiMBO₃ 역시 LiMPO₄와 마찬가지로 구조적으로 매우 안정하지만 전기전도도가 낮은 특성을 가지고 있다.

LiMBO₃의 구조는 단사정계(monoclinic) 혹은 육방정계(hexagonal)로 두 가지 의 구조가 보고되어 있으며, 단사정계 구조로는 LiMgBO₃, LiFeBO₃, LiCoBO₃ 그리고 LiZnBO₃가 있으며, 육방정계 구조로는 LiCdBO₃가 있다[9, 23-25]. LiMnBO₃의 경우는 두 가지의 결정구조를 모두 가지며 열처리 온도에 따라 800℃의 높은 온도에서는 육방정계 구조를, 500℃의 낮은 온도에서는 단사정 계의 구조가 형성된다[11, 26]. 육방정계 구조는 MnO₅ 다면체와 BO₃ 트라이앵 글 그룹 그리고 LiO 사면체가 규칙적으로 배열된 육방정계 형태이며, 단사정 계 구조는 단사정계 형태로서 각 면에 MnO₅ 다면체와 BO₃ 트라이앵글 그룹 이 비틀린 형태로 위치하며 중앙에 LiO 사면체가 위치하고 있다[9, 11, 27]. LiMBO₃의 구조에 따른 파라미터(parameter)를 표 2.2 에 나타내었으며, 그림 2.7 을 통해 LiMnBO₃의 단사정계와 육방정계의 구조를 각각 나타내었다.

LiMnBO₃는 리튬 보레이트가 가지는 구조적인 특징으로 인하여 낮은 전기전 도도를 가지게 되며, 이로 인해 충·방전 시에 용량을 충분히 발휘하지 못하 여 높은 이론용량을 가지고 있음에도 불구하고 실제 용량은 매우 낮다. 이러 한 낮은 전기전도도를 보완하기 위하여 입자의 크기를 최적화하는 연구가 진 행되었으며, 입자의 크기가 작아짐으로 리튬 이온의 확산 거리가 작게 만들어 용량을 높였다. 또한 전도성이 높은 물질을 입자 표면에 코팅 및 복합체를 만 들어 낮은 전기 전도성 문제를 개선해오고 있다[11].

Collection @ pknu

structure	composition	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)	$V(A^3)$	ICSD Ref No.
monoclinic	LiMgBO ₃	5.161	8.88	9.911	91.29	454.10	67226
monoclinic	LiMnBO ₃	5.188	8.952	10.367	91.75	481.25	200535
monoclinic	LiFeBO ₃	5.169	8.924	10.138	91.39	467.51	94317
monoclinic	LiCoBO ₃	5.129	8.84	10.1	91.36	457.81	59346
monoclinic	LiZnBO ₃	5.094	8.806	10.374	91.09	465.27	200534
hexagonal	LiMnBO ₃	8.172	8.172	3.147	120	182.01	94318
hexagonal	LiCdBO ₃	8.324	8.324	3.264	120	195.86	20835

table 2.2 Structural parameters of lithium metal borates [28]





Monoclinic (C2/c) Hexagonal (P-6)

Fig. 2.7 Schematic diagrams of LiMnBO₃ polymorphic structures (a) monoclinic (C2/c), (b) hexagonal (P-6) structure [28]

리튬이차전지에서 음극은 충전 시 리튬이온을 저장하게 되고, 방전 시 리튬 이온을 방출하게 된다. 초기의 리튬이차전지의 음극으로는 리튬금속을 많이 사용해왔다. 리튬금속의 경우 높은 용량을 구현할 수 있는 장점을 가지고 있 으나, 충ㆍ방전이 진행됨에 따라 리튬금속이 용해 또는 석출됨으로 인해 수지 상으로 성장하게 되어 전지의 내부 단락을 일으킬 수 있으며, 수분과 격렬히 반응하기 때문에 전지의 안정성에 큰 문제를 가지고 있다[29-31]. 이와 같은 문제점을 극복하기 위해 리튬금속을 대체하기 위한 연구가 주목되었으며, 주 로 흑연 등의 탄소 재료를 비롯하여 금속 또는 금속화합물에 관한 연구가 진 행되어 오고 있다. 탄소계 음극재료는 리튬이온이 그 내부로 삽입될 수 있고 또한 안정한 상태로 존재할 수 있기 때문에 리튬금속의 단점을 대체할 물질로 활발한 연구가 진행되어 왔다. 탄소계 재료의 경우 리튬이온과의 전기화학반 응 전위가 리튬금속과 매우 가까우며 리튬이온의 삽입/탈리 과정 동안 결정구 조의 변화가 작기 때문에 반복적으로 산화ㆍ환원 반응이 가능함으로써 리튬이 차전지의 음극물질로 주목받아졌다.

에너지 저장장치의 이동성의 중요함과 더불어 친환경적인 에너지원이 중요해 지면서 이차전지의 시장은 고용량화와 고출력화 기술을 요구하고 있다. 이에 따라 리튬이차전지의 음극재료 역시 고용량화를 위하여 이론 용량이 탄소계 재료보다 훨씬 높은 실리콘이나 주석 등을 기반으로 하는 비탄소계 음극활물 질의 개발이 활발히 진행되고 있으며, 고출력화의 경우 전자전도 및 이온전도 가 우수한 탄소계 재료 개발에 힘쓰고 있다.

용량, 출력 및 수명과 같은 리튬이차전지의 기본적인 성능은 음극재료에 의 해서도 큰 영향을 받게 된다. 따라서 리튬이차전지의 성능을 극대화시키기 위 해 음극활물질은 낮은 표준전극전위를 가져야 하며, 리튬이온과의 반응에 따 른 구조변화가 적어야 한다. 또한 리튬이온과 반응가역성이 높아야 하며, 이는 충·방전 효율이 100%이며 사이클에 따른 반응 효율의 변화가 없어야 함을 의미한다. 또한 전극활물질 내에서 리튬 이온의 확산속도가 빨라야 하고, 전기 전도도가 높아 전자의 이동이 용이해야 하며, 높은 전극밀도를 얻기 위해 음



- 20 -

극활물질의 밀도가 높아야 하는 요구조건을 갖는다. 그 밖에도 비표면적, 탭 밀도, 입자크기 및 분포 등이 전지의 에너지 밀도 및 출력을 결정하는 중요한 인자가 된다. 표 2.3는 대표적인 음극활물질의 주요 특성을 정리하여 나타내 었다.





음극 활물질	이론용량 (mAh/g)	유효용량 (mAh/g)	평균전위 (V)	진밀도 (g/cc)
리튬금속	3800		0.0	0.535
흑연	372	~360	~0.1	2.2
코크스	JK -	~170	~0.15	<2.2
실리콘	4200	~1,000	~0.16	2.36
주석	790	~700	~0.4	7.30
	-	3 11 2	2	

table 2.3 Properties of typical anode materials



전해질은 이온을 전달하는 매개체로서, 일반적으로는 용매와 염으로 구성되 어 있으며, 리튬이차전지에서 사용되는 액체전해질로는 유기용매에 리튬염을 용해시킨 유기용액이 사용된다. 전해질은 리튬이차전지에서 이온 전도의 기능 을 담당하며, 충전 시 양극에서 음극으로 방전 시 음극에서 양극으로 리튬이 온을 운반하는 역할을 한다. 리튬이차전지에서 많이 사용되어 지고 있는 양극 이나 음극활물질로 만들어진 다공성 전극으로, 전해질은 전극의 미세기공 내 부까지 침투하여 리튬이온을 공급함과 동시에 활물질과의 계면에서 리튬이온 을 주고받는 역할을 한다.

리튬이차전지의 작동 전압과 에너지 밀도 등의 기본적인 성능은 양극 및 음 극을 구성하는 재료에 의해 결정되지만, 우수한 전지 성능을 얻기 위해서는 높은 이온전달이 요구될 것이며 이것은 전해질과 관련된다. 리튬이차전지에 사용되는 액체전해질의 경우 기본적으로 이온전도도가 높으며 전극에 대해 화 학적·전기화학적으로 안정해야 하고, 사용가능한 온도 범위가 넓어야 하며, 안정성이 우수해야하는 특성이 요구되어 진다. 리튬이차전지의 경우 작동전압 이 높기 때문에 수용액 전해질은 사용될 수 없으며 유기용매를 사용해야 하 고, 일반적으로 전해질의 용매로 사용되기 위해서는 리튬염을 잘 용해시켜 이 온 전도성을 가져야 하며, 리튬과의 화학적 반응성이 없어야 한다. 표 2.4 를 통해 리튬이차전지의 전해질을 위한 대표적인 유기용매의 물리화학적 특성을 나타내었다.



- 23 -

용매 (약어)	융점(℃)	비점(℃)	비 유전율	점도(cP)	Doner Number (DN)	Acceptor Number (AN)	E _{ox} b (V vs. Li/Li+)
EC	39	248	89.6	1.86	16.4	-	6.2
PC	-49.2	241.7	64.4	2.53	15.1	18.3	6.6
DMC	0.5	90	-	0.59	_	-	6.7
DEC	-43	126.8	2.8	0.75	LIN	-	6.7
EMC	-55	108	2.9	0.65	~~~	-	6.7
DME	-58	84.7	7.2	0.46	24.0	m l	5.1
GBL	-42	206	39.1	1.75		10-	8.2
THF	-108.5	65	7.3	0.46	20.0	8.0	5.2
DOL	-95	2 78	6.8	0.58	- /	7	5.2
DEE	-116.2	34.6	4.3	0.22	19.2	3.9	-
MF	-99	31.5	8.5	0.33	11 11	-	5.4
MP	-88	79	6.2	0.43	1	_	6.4
S	-28.9	287.3	42.5	9.87	14.8	19.3	-
DMSO	18.4	189	46.5	1.99	29.8	19.3	-
AN	-45.7	81.8	38	0.35	14.1	18.9	_

table 2.4 Physical properties of electrolytic solvents



3. 실험 방법

3.1 양극 활물질 합성

양극활물질 LiMnBO₃와 Li_{1.2}Mn_{0.9}BO₃를 합성하는 데 있어 간단한 고상법인 유성형 볼밀(Planetary ball milling)을 사용하였다. 유성형 볼밀은 전구체를 분 쇄 및 혼합하기 위하여 분쇄매체인 볼을 사용하는 회전밀로서, 볼밀의 회전 속도 및 회전시간, 볼과 시료의 비 등이 합성에 있어 중요한 변수로 작용할 수 있다. 본 연구에서는 LiMnBO₃를 합성하기 위하여 Li source 로는 Li₂CO₃, Mn source 로는 MnC₂O₄ · 2H₂O, B source 로는 B₂O₃를 사용하였으며, LiMnBO ₃의 특성상 전기전도도가 낮기 때문에 이를 보완하기 위해 carbon source 로 10wt.%의 C₁₂H₂₂O₁₁을 첨가하였다. 각각의 전구체를 양이온비와 몰비를 고려 하여 해당 무게만큼 측정하였으며, 지르코니아 용기 및 볼을 이용하여 시료와 볼의 무게비는 1 : 20 으로, 250rpm 으로 6 시간동안 유성형 볼밀을 이용하여 합성하였다.

합성 과정은 초지 볼밀과정에서 Li, Mn, B source 를 먼저 투입하여 분쇄 및 혼합과정을 거쳤으며, 볼밀이 완료되면 파우더를 회수하여 20*Φ* 펠렛(pellet)으 로 만든 뒤 튜브전기로(tube furnace)를 이용하여 열처리를 진행하였다. 열처 리의 과정으로는 가스 분위기를 대기 중에서 아르곤으로 바꾸기 위한 가스공 급(gas flow) 시간을 먼저 2시간 거친 후, 아르곤 분위기에서 분당 2도씩 50 0℃로 온도를 올려주고 500℃에서 15 시간동안 열처리를 진행하여 LiMnBO₃를 먼저 합성하였다. 열처리가 완료된 LiMnBO₃ 파우더를 회수하여 카본 코팅을 위해 10wt.%의 C₁₂H₂₂O₁₁를 첨가하였으며, 이의 혼합과정 역시 동일한 유성형 볼밀을 이용하였으며, 이 과정에서는 250rpm 으로 2시간동안 진행하였다. 완 료된 파우더는 다시 회수하여 동일하게 20*Φ* 펠렛을 만들어 2차 열처리를 진 행하였으며, 2차 열처리는 가스 공급 시간 2시간 후 분당 2도씩 500℃까지 올린 후, 500℃에서 5시간 아르곤 분위기에서 진행하였다.



전기화학적 특성 평가를 위한 전극을 제조하기 위해 합성한 양극활물질과 전 자전도성을 향상시키기 위한 도전재(Denka Black), 활물질과 집전체 간의 결합 체로 PVDF(polyvinylidene fluoride)를 용매 NMP(1-methyl-2-pyrrolinone)에 5wt.%에 용해시킨 용액을 사용하였다. 활물질과 도전재, 바인더를 80:10:10의 비율로 혼합하였으며, 혼합시 볼밀을 이용하여 진동수(oscillation) 40으로 30분 간 혼합하여 슬러리를 제작하였다. 일정한 두께로 도포하기 위해 닥터 블레이 드(doctor blade)를 사용하였으며, 제작된 슬러리를 집전체인 Al foil에 150µm 의 닥터 블레이드를 사용하여 도포한 후 진공오븐을 이용하여 진공상태에서 120℃로 6시간 동안 건조하였다. 건조된 전극은 압연(roll pressing)과정을 통해 기존 코팅된 두께의 약 70-80%정도로 압연한 후 80℃의 진공오븐에서 건조시 키고 그 후 셀 조립 시 사용하였다. 전극의 모든 제조 과정은 이슬점이 -10 0℃인 드라이룸(dry room)에서 진행하였다.

3.3 전지 조립

전지의 조립은 수분에 민감한 전극특성상 이슬점 -100℃상태로 유지하여 습 도를 1% 이하로 유지하는 드라이룸에서 진행하였다. 제작된 전극을 14Φ 펀칭 기로 펀칭하여 사용하였으며, 상대전극으로는 리튬금속을 사용하였다. 전해질 로는 1M LiPF₆ 염을 첨가한 EC(ethylene carbonate) : DMC(dimethyl carbonate)를 1:1의 비율로 혼합하여 사용하였다. 분리막으로는 P.P(polypropylene micro-porous film, Celgard 2500)을 사용하였다. 전지는 코 인형(coin type) CR2032 셑(cell)을 사용하여 조립하였다.

3.4 전기화학적 특성 평가

Collection @ pknu

전지의 충·방전 테스트를 위하여 마커(Maccor) 4000 충·방전 시험기를 사

- 26 -

용하여 정전류식 충·방전 시험(Galvanostatic charge-discharge test)을 진행하였다. 정전류식 충·방전 시험은 정전류 시험법으로 일정 전류를 인가하여 시 간에 따른 전압의 변화를 측정하고 이로부터 전지의 특성을 조사하는 방법이 다. 특성 테스트는 일정전류/전압(constant current/constant voltage, CCCV) 방 법을 사용하였으며, 전압 범위는 1.5-4.5V 내에서 C-rate 0.05C로 진행하였다.

3.5 in-situ / ex-situ X-ray diffraction

충·방전 과정 중 일어나는 양극활물질의 구조변화를 보기 위하여 in-situ X-ray diffraction을 이용하였다. in-situ X-ray diffraction은 전지를 충·방전시 키면서 동시에 XRD를 측정하여 실시간으로 연속적인 물질내의 구조변화를 관 찰할 수 있다. 실험에서는 한국과학기술연구원(KIST)의 Rigaku Micro-Max -007HF 장비를 사용하였으며, 이는 Mo 타겟(target)을 사용하며 최대 에너지 50kV, 25mA의 장비이며 디택터(detector)로는 R-AXIS IV++를 사용하였다. Fit 2D 프로그램을 사용하여 충·방전 중에 얻어지는 2D 이미지를 1D XRD 패턴 (pattern)으로 변환하여 XRD 패턴을 측정하였다. In-situ X-ray 회절 실험에서 는 실시간으로 충·방전과정동안 일어나는 활물질의 구조 변화를 관찰해야 하 기 때문에 이에 적합하게 특수 제작된 구멍(hole)이 있는 코인 셀(coin cell)을 이용하였으며, 케이스(case of coin cell)와 컙(cap of coin cell)에 캡톤 테이프 (capton tape)를 붙여 X-ray가 투과할 수 있도록 만들어 측정하였다.

또한 ex-situ X-ray diffraction을 이용하여 전지를 측정하고자 하는 범위만큼 충·방전 시킨 후, 분해한 전극을 X-ray 회절을 이용하여 구조변화를 관찰해 보았다. 초기상태의 pristine전극과 충·방전시킨 전극의 XRD 패턴을 비교해 보았으며, ex-situ X-ray diffraction은 한국과학기술연구원(KIST)의 Rigaku X-ray diffractometer(CuKα radiation)를 이용하였고, 분당 2°로 10°~80°의 20범위로 scan하여 전극의 X-ray 패턴을 얻었다. 샘플 준비의 경우 LiMnBO₃ 와 Li_{1.2}Mn_{0.9}BO₃를 각각 1, 2, 10번째 사이클로 충·방전 시킨 후 셀을 분해하 고 양의 전극을 수거하여 측정을 진행하였다.



3.6 Time resolved X-ray diffraction

두 가지 타입의 LiMnBO₃의 각각의 열적 안정성을 분석하기 위한 방법으로 Time resolved X-ray diffraction을 사용하였다. Time resolved X-ray diffraction으로는 X-ray diffractometer 시스템 (Rigaku, KIST)을 이용하였다. 샘플 준비는 제조해둔 전극을 사용하였으며, 아르곤 가스 상태인 글러브박스 내에서 집전체인 알루미늄 호일(Al foil)로부터 전극물질만을 긁어내어 직경 0.5mm의 쿼츠 캐필러리 튜브(qurtz capillary tube)에 담은 뒤, 1600℃의 산소 토치를 이용하여 실링(sealing)하여 실험을 진행하였다. 실험은 상온에서부터 600℃까지 4시간 동안 온도를 올려가며 측정하였으며, 동시에 XRD를 측정하 여 온도에 따른 열적 안정성을 측정하였다. 약 4시간에 걸쳐 76개의 XRD 패 턴을 얻었으며 스캔 당 약 7.5℃의 온도 분해능을 가진 XRD 데이터를 얻을 수 있었다.





4. 실험 결과 분석 및 고찰

4.1 합성 비율에 따른 LiMnBO3의 구조 분석

4.1.1 결정구조 분석

본 실험에서는 전구체의 합성 비율을 달리하여 LiMnBO3를 합성해 보고 그에 따른 결정구조의 변화를 알아보았다. 전기화학적 사이클 특성 차이가 비교되 는 두 물질에 대한 결정상을 확인하기 위해 그림 4.1.1에서 합성한 두 물질의 XRD 패턴을 나타내 보았다. XRD 패턴으로 관찰해 본 결과 (a) LiMnBO3는 단 사정계 상으로 합성되었음을 확인해 볼 수 있었으며, (b) Li₁₂Mn₀₉BO₃ 역시 동일하게 단사정계 상으로 합성되었음을 확인해 볼 수 있었다. LiMnBO3는 온 도에 따라 합성되는 구조가 다르며 단사정계와 육방정계 두 가지 구조로 구분 되어 진다. LiMnBO3의 단사장계 구조는 리튬과 망간이 각각 삼각 쌍뿔 (trigonal bipyramidal)의 형태로 결합되어 있으며, 삼각 쌍뿔의 위쪽과 아래쪽 자리에 원자들이 자리하게 된다. 이 때 동일한 원자가 동일한 위치를 차지하 고 있을 때 구조적으로 가장 안정하게 된다. 즉 리튬이나 망간 원자가 하나의 삼각 쌍뿔의 위쪽 자리에 위치하고 있을 때, 근접한 자리에 존재하는 리튬 또 는 망간 역시 위쪽 자리를 차지하고 있을 때가 가장 안정한 구조를 가지게 된 다. 육방정계상의 경우 사면체의(tetrahedral) 형태로 결합된 리튬과 평면의 BO 3결합, 사각 피라미드 형태의 망간이 코너를 공유하여 결합되어 있는 구조를 가지고 있다.[11] 본 실험에서는 두 결정상 중 단사정계 단일상으로 두 가지 물질 LiMnBO₃와 Li_{1.2}Mn_{0.9}BO₃를 합성해내었으며, Li_{1.2}Mn_{0.9}BO₃은 구조적인 면 을 고려해 보았을 때 망간 자리에 존재해야 할 부족한 망간 원자 대신에 추가 적으로 과량 첨가된 리튬 원자가 치환되어 들어가 합성되어 있다고 예상해 볼 수 있다.





Fig. 4.1.1 X-ray diffractions of (a) LiMnBO_3, (b) ${\rm Li}_{1.2}{\rm Mn}_{0.9}{\rm BO}_3$



그림 4.1.2는 SEM이미지로 합성한 두 LiMnBO₃의 미세구조를 관찰해 보았다. (a)의 경우 LiMnBO3이며 기존의 리튬 망간 보레이트 합성체이며, (b)는 Li19 Mn_{0.9}BO₃로 원자가 충전 상태를 맞춰 망간의 양을 줄이고 리튬의 양을 추가로 더 삽입한 합성체이다. 그림을 통해 두 가지 LiMnBO3 파우더의 미세구조를 관찰해 보면, 2-3µm 이상의 큰 덩어리 형태로 존재하고 있는 것이 확인되며, 그 위로 나노 입자가 붙어 있는 것을 확인해 볼 수 있다. 이는 합성 과정 중 에 유성형 볼밀을 사용하여 파우더를 분쇄 및 혼합한 것과 관련지어 생각해 볼 수 있으며, 유성형 볼밀 특징상 파우더의 입자 사이즈가 고르지 못하고 여 러 다른 사이즈의 입자로 분쇄되어 혼합된 것을 알 수 있다. 그 후 열처리 과 정을 진행하면서 크고 작은 입자들이 서로 뭉쳐져 합성되는 것이라고 생각해 볼 수 있다. 그러나 그림으로 확인해 보듯 두 물질은 비율이 다르게 합성되었 다 하더라도 외형적으로 파우더 상태는 크게 차이가 없음을 볼 수 있다. 따라 서 LiMnBO3의 합성 비율은 미세구조 상 큰 차이를 가져오지 않으며, 같은 합 성법인 유성형 볼밀의 사용으로 파우더의 형태에 큰 변화가 없었다고 생각되 어지고, 결과적으로 합성법에 따라 파우더의 표면 상태나 입자 사이즈 등의 변화를 가지고 올 것이라고 생각된다. CH OT W



Fig. 4.1.2 SEM micrographs of (a) LiMnBO_3, (b) $\rm Li_{1.2}Mn_{0.9}BO_3$



4.2 합성 비율에 따른 LiMnBO3의 전기화학적 특성

4.2.1 전기화학적 특성

정전류식 충·방전 시험을 통해 LiMnBO,와 Li, Mn, BO,의 전기화학적 특성 을 관찰해보았다. 그림 4.1.3은 전압 범위 1.5V~4.5V, C-rate C/20의 조건상에 측정된 LiMnBO3와 Li12Mn09BO3의 첫 번째 충·방전 곡선을 나타낸 것이다. LiMnBO₃ 자체가 구조적으로 큰 분극(polarization)이 존재하기 때문에 전도도 가 매우 낮으므로, 두 물질 모두 C₁₂H₂₂O₁₁를 사용하여 카본 코팅을 하여 전 극 내부에서의 분극 정도를 줄이고 전자의 움직임을 원활하게 해 주었다. 카 본 코팅된 LiMnBO3의 첫 번째 충전 용량은 49.64mAh/g, 방전 용량은 82.42mAh/g으로 충전 용량에 비해 방전 용량이 더 크며, 두 번째 사이클부터 는 충전과 방전의 용량이 비슷하게 유지되기 시작한다. 이것은 첫 번째 사이 클에서의 형성(formation)단계로 생각해 볼 수 있으며, LiMnBO₃의 경우 초기 합성되었을 당시 구조적으로 원자들이 fully occupied되어 있지 않다고 생각해 볼 수 있으며, 첫 번째 사이클이 시작되면서 충전과정에서 리튬이 탈리되고 방전과정에서 리튬이 삽입되면서 전기화학적인 반응을 통해 원자들이 정상적 으로 자리 잡게 된다고 생각되어 진다. 그림 4.2.3에서 충 · 방전 곡선을 살펴 보면 넓은 전압 범위에 걸쳐 평탄 전위가 관찰되며, 이 평탄 전위는 리튬이온 이 탈리되면서 상이 변하는 동안 발생하게 되는 것으로 LiMnBO3의 경우 기존 의 문헌들과 비슷한 전압영역대인 2.5V-3.2V에서 넓은 영역에 걸쳐 지속적으 로 이루어지는 것을 관찰해 볼 수 있다. 또한 Li_{1.2}Mn_{0.9}BO₃의 첫 번째 충전용 량은 153.09mAh/g, 방전용량은 159.95mAh/g으로 LiMnBO₃에 비해 2배 정도로 용량이 향상된 것을 확인해 볼 수 있으며 첫 번째 사이클의 충전과 방전 용량 을 비교해 보면 LiMnBO3보다 용량간의 차이가 줄어든 것을 확인해 볼 수 있 다. 이는 과량 첨가된 리튬의 효과 중 하나로 LiMnBO3에서 fully occupied되지 않은 자리를 Li_{1.2}Mn_{0.9}BO₃는 일부 리튬 원자가 위치하고 있다고 생각되며, 두 번째로는 합성 비율상 부족한 망간자리에 리튬원자가 자리하게 되면서 리튬



이온의 확산 경로를 만들게 되면서[32] Li_{1.2}Mn_{0.9}BO₃의 경우에서 LiMnBO₃의 용량보다 2배 정도 향상된 효과가 나타난다고 생각해 볼 수 있다.







Fig. 4.1.3 The first charge and discharge curves of (a) LiMnBO_3, (b) ${\rm Li}_{1.2}{\rm Mn}_{0.9}{\rm BO}_3$



그림 4.2.1은 마커 4000 충 · 방전 시험기를 사용하여 정전류식 충 · 방전 시험 을 진행한 결과를 용량과 사이클 수에 따라 나타낸 것이다. 충·방전 시험은 전압 범위 1.5V~4.5V, C-rate C/20의 조건상에 측정되었으며, 열 번째 사이클 까지 측정하여 LiMnBO3와 Li12Mn03BO3의 용량을 비교해 보았다. 앞서 언급했 듯이 과량 첨가된 리튬의 효과로 인해 초기 용량의 경우 LiMnBO3에 비해 Li 12Mn09BO3의 용량이 2배 정도 향상된 것을 확인해 볼 수 있다. 그러나 Li12 Mn, BO, 의 경우 두 번째 방전 용량이 121.43mAh/g으로 급격하게 줄어들고 있는 것을 확인해 볼 수 있으며, 일곱 번째 사이클부터는 54.52mAh/g으로 LiMnBO₃와 비슷한 용량을 갖기 시작하며, 열 번째 사이클에서의 방전용량을 비교해보면 Li_{1.2}Mn_{0.9}BO₃의 방전용량은 78.57mAh/g으로 LiMnBO₃의 열 번째 방전용량 77.68mAh/g와 큰 차이가 없어짐을 확인해 볼 수 있다. 각각 첫 번째 사이클부터 열 번째 사이클까지의 리텐션 비율(retention ratio)을 확인해 보면 LiMnBO₃는 94.25%로 방전용량이 계속하여 일정하게 유지되는 반면, Li_{1.2}Mn_{0.9} BO3는 49.52%로 초기 높은 방전용량을 갖으나, 사이클이 진행하면서 성능이 급격히 저하되어 열 번째 사이클에서 초기용량의 절반정도 밖에 유지되지 않 는 것을 확인해 볼 수 있었다.

그림 4.2.2는 Li_{1.2}Mn_{0.9}BO₃의 전압 프로파일(voltage profile)을 나타낸 것으로 첫 번째, 두 번째 그리고 열 번째 사이클의 충·방전을 나타내고 있으며, 첫 번째부터 열 번째 사이클 까지 각각의 충·방전 용량을 확인해 보면 전기화학 적 반응이 진행되는 전체적인 충·방전 과정에 걸쳐서 비가역적으로 반응하는 것이 관찰된다. 같은 C-rate 상에서 사이클이 진행되면서 계속해서 충전 용량 이 줄어드는 것은 탈리되는 리튬의 양이 적어지는 것이며, 이는 충전 과정 중 리튬 이온의 확산에 방해가 되는 요인이 있을 것이라 생각해 볼 수 있다. 또 한 충전 용량에 비해 방전 용량이 적은 것은 충전 시 탈리되는 리튬에 양에 비해 방전 시 삽입되는 리튬의 양이 줄어드는 것이므로, 리튬이 탈리된 후 방 전 시 다시 삽입되는 과정에서 원래의 리튬 이온 자리로 다시 삽입되지 못하는 것으로부터 충·방전 과정 동안 구조적인 변화가 있을 것이라고 예상되어

- 36 -

Collection @ pknu

진다. 리튬 이온전지의 용량 저하 원인은 여러 가지로 생각해 볼 수 있다. 선 행 연구된 논문들에 따르면 사이클이 진행되면서 양극활물질에서 일어나는 구 조변화나 전이금속의 용출 또는 전해질 용액의 변화 등을 고려해 볼 수 있다 [33, 34]. 따라서 Li_{1.2}Mn_{0.9}BO₃의 용량이 저하되는 원인에 대해 구조적인 변화 를 고려하여 고찰하였다.







Fig. 4.2.1 Cycle performance of (a) $\rm LiMnBO_3$, (b) $\rm Li_{1.2}Mn_{0.9}BO_3$





Fig. 4.2.2 Voltage profile of $Li_{1.2}Mn_{0.9}BO_3$ for cycled at C/20 rate after (a) 1st cycled, (b) 2nd cycled, (c) 10th cycled



4.3 합성 비율에 따른 LiMnBO3의 안정성 평가

4.3.1 X-ray diffraction을 이용한 구조 안정성 분석

X-ray diffraction기법을 통해 충·방전 시 일어나는 구조변화에 대해 관찰해 보았다. 우선 ex-situ XRD기법을 통해 사이클이 진행된 다음, 충전이 일어난 후와 방전이 일어난 후의 XRD 피크(peak)변화로 구조를 관찰하였다.

그림 4.2.3은 LiMnBO3와 Li12Mn09BO3의 pristine전극과 첫 번째 충전 후의 전극의 Ex-situ XRD 데이터를 나타낸 것이다. LiMnBO3와 Li19Mn09BO3가 비 교되는 가장 큰 현상은 LiMnBO3와 달리 Li12Mn09BO3에서 피크 인텐시티 (peak intensity)가 낮아지는 것이 확연한 차이를 보이며, 또한 34.8°에서 LiMnBO₃의 단사정계 구조의 주 피크(main peak)가 분해되는 현상을 볼 수 있 다 브래그 피크(Bragg peak)의 인텐시티가 낮아지면서 백그라운드 (background)에 halo signal이 나타나는 현상은 재료의 결정성이 줄어드는 것으 로 점차 비정질(amorphous)구조로 변화하는 것을 나타낸다. 이것은 LiMnBO3 의 산화상태인 Li1- MnBO3의 경우 LiMn2O4 스피넬 구조를 비롯한 Mn3+를 포함하는 산화물의 산화상태의 경우와 동일한 경우로 Mn³⁺의 Jahn-Teller 효 과에 따른 격자 일그러짐으로 보이며[35-38], 이는 전기화학적 활성에 영향을 주게 된다. 결정성이 사라지고 비정질 상으로 변한 구조는 일정한 리튬 확산 경로에 영향을 가져오게 되므로, 전기화학적 성능을 저하시키게 된다. 다음으 로 피크 분해 현상은 그림 4.2.4를 통해 좀 더 자세히 살펴보았다. 사이클에 따라 Li_{1.2}Mn_{0.9}BO₃의 충전 후의 결정구조를 알아보기 위해 첫 번째, 두 번째 그리고 열 번째 충전 후의 XRD를 나타낸 것으로 충전이 진행되면서 LiMnBO, 외에 다른 생성물이 존재하는 것이 관찰되어 진다. XRD 분석에 따라 생성된 물질은 Mn₃O₄와 LiBO₂로 예상되어 지며, 충전 과정 중에 생성된 두 물질은 불순물로 작용하여 리튬의 확산경로에 방해가 되며, 이는 용량 저하에 원인이 된다.

다음은 in-situ XRD기법을 통해 충·방전이 진행되는 동안의 구조변화를 관

- 40 -

Collection @ pknu

찰해 보았다. 그림 4.2.5는 LiMnBO₃의 in-situ XRD 결과로 충전이 시작되기 전의 상태인 첫 번째 스캔에서 기존의 XRD에서 확인되어진 단사정계의 LiMnBO₃상을 확인해 볼 수 있으며, 충전이 진행되는 동안 처음과 거의 변화 가 없는 것이 관찰되었다. 이는 다음이온 그룹의 물질의 큰 장점으로, 전이금 속과 산소 사이에 강한 공유결합으로 이루어져 있어 구조적으로도 매우 안정 하기 때문에 충ㆍ방전이 진행되어도 물질의 구조에는 큰 영향이 미치지 않는 특성을 나타내며, LiMnBO₃에서도 같은 특징이 확인되었다. 이와 달리 Li_{1.2}Mn 0.9BO₃의 경우 LiMnBO₃에서도 같은 특징이 확인되었다. 이와 달리 Li_{1.2}Mn 4.2.6을 통해 Li_{1.2}Mn_{0.9}BO₃의 in-situ XRD의 결과를 확인해 보면, 충전이 진행 됨에 따라 리튬이 빠져나가면서 앞서 설명하였듯이 LiMnBO₃와 관련된 피크 인텐시티가 감소하면서 LiMnBO₃의 결정성이 감소되어 지는 것을 확인해 볼 수 있다.







Fig. 4.2.3 Ex-situ XRD patterns of pristine and 1^{st} charged electrodes of (a) $LiMnBO_3$, (b) $Li_{1.2}Mn_{0.9}BO_3$



Fig. 4.2.4 Ex-situ XRD patterns of $Li_{1.2}Mn_{0.9}BO_3$, after (a) 1^{st} , (b) 2^{nd} and (c) 10^{th} charged electrode





Fig. 4.2.5 In-situ XRD pattern of LiMnBO_3 during $1^{\rm st}$ charging





Fig. 4.2.6 In-situ XRD pattern of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.9}\text{BO}_3$ during 1^{st} charging



4.3.2 Time-resolved X-ray diffraction을 이용한 열적 안정성 분석

양극활물질 LiMnBO3와 Li12Mn09BO3가 열적으로 얼마나 안정한가를 알아보 기 위한 방법으로 TR-XRD(Time-resolved X-ray diffraction)기법을 이용하여 실험하였다. Li_{1.2}Mn_{0.9}BO₃의 경우 리튬이 추가적으로 더 들어가게 되어 부족 한 망간자리를 리튬이 자리하게 된다면 리튬과 망간 사이의 결합보다는 망간 과 산소 사이의 결합이 조금 더 강하게 작용하게 될 것이기 때문에 열적 안정 성이 떨어질 것으로 예상되며, 실험을 통해 관찰해 보았다. 실험은 두 샘플 모 두 양극활물질과 도전재, 바인더가 혼합된 상태의 전극을 칼로 긁은 파우더를 사용하였으며, Ar gas분위기로 유지되어진 글러브박스 내에서 밀봉하였다. 샘 플링이 완료된 두 샘플은 모두 25℃에서 600℃까지 가열하였으며, 온도가 상 승함에 따라 두 전극의 구조적 변화의 차이를 확인하였다. 그림 4.2.7은 LiMnBO3의 경우로 온도가 상승함에 따라 LiMnBO3의 단사정계 상이 그대로 600℃까지 유지되는 것을 확인해 볼 수 있으며, 이는 온도가 구조변화에 큰 영향이 미치지 않는다는 것을 알 수 있다. 다음이온 그룹의 물질 같은 경우 전이금속과 산소 사이에 강한 공유결합이 존재하기 때문에 구조적으로도 매우 안정하며, LiMnBO3의 경우도 동일한 특성을 나타내고 있다고 관찰되었다. 그 림 4.2.8은 Li_{1.2}Mn_{0.9}BO₃의 경우로 LiMnBO₃와는 조금 다른 양상을 띄고 있었 다. Li_{1,2}Mn_{0,9}BO₃는 498℃에서 주 피크인 34.8° 피크가 분리되어 지는 것을 확 인해 볼 수 있으며, 매칭(matching)되는 피크로는 Li₂B₄O₇ 로 예상되어 진다. 이는 부족한 망간자리에 위치한 리튬으로 인해 리튬과 망간 사이의 결합보다 망간과 산소사이의 결합이 조금 더 강해지면서 리튬과 리튬 혹은 리튬과 보론 사이의 결합이 상대적으로 강해졌을 것이라고 예상되며, 온도가 상승함에 따 라 열적으로 불안정해지면서 그 결과 생성된 리튬 보론 화합물이라고 생각되 어 진다.

결과적으로 TR-XRD를 이용하여 합성한 두 LiMnBO₃의 열적 안정성을 실험 해본 결과, LiMnBO₃의 경우 온도가 구조변화에 큰 영향을 미치지 않는 것이 관찰되었으며, Li_{1.2}Mn_{0.9}BO₃의 경우 높은 온도에서 상이 분리되며 상대적으로 LiMnBO₃와 비교하여 열적으로 불안정한 것을 확인하였다.





Fig. 4.2.7 Time resolved XRD pattern of $\rm LiMnBO_3$





Fig. 4.2.8 Time resolved XRD pattern of ${\rm Li}_{1.2}{\rm Mn}_{0.9}{\rm BO}_3$



5. 결론

본 연구에서는 재료 특성상 구조적으로 발생하는 저항으로 인해 222mAh/g 의 높은 이론 용량을 갖으나, 충분한 용량을 발현하지 못하여 실제 방전용량 이 80mAh/g으로 낮은 용량을 가지는 LiMnBO₃의 전기화학적 특성을 향상시키 기 위해 원자가 충전 상태를 맞추어 부족한 망간 대신 추가적으로 리튬을 과 량 첨가한 리튬 망간 보레이트 화합물을 합성하였다. 비율을 달리하여 합성한 두 물질에서 다른 전기화학특성이 확인되었고, 기존의 LiMnBO₃와 비교하여 사이클 특성이 떨어지는 Li_{1.2}Mn_{0.9}BO₃의 사이클에 따른 구조변화를 중심으로 용량저하의 원인을 분석하였으며, 열적 안정성을 확인하였다.

활물질의 합성은 간단한 고상법인 유성형 볼밀로 진행하였으며, LiMnBO₃와 Li_{1.2}Mn_{0.9}BO₃ 모두 단사정계 단일상으로 합성하였다. X-ray 회절을 통해 합성 비율이 달라졌음에도 불구하고 구조상으로 같은 물질이 합성되었음을 확인하 였으며, SEM 이미지를 통해 두 합성물질에 있어 동일한 형태와 크기의 입자 상태가 확인되었다.

전기화학적 특성평가 결과, Li_{1.2}Mn_{0.9}BO₃의 경우 LiMnBO₃보다 더 많은 양의 리튬이 탈리되면서 2배 이상의 방전용량을 발휘하는 것을 확인하였다. 과량 첨가된 리튬의 효과로 LiMnBO₃에서 fully occupied되지 않은 자리를 Li_{1.2}Mn_{0.9} BO₃는 일부 리튬 원자가 위치하고 있다고 생각되어 지며, 또한 합성 비율상 부족한 망간 자리에 리튬원자가 자리하게 되면서 리튬이온의 확산 경로를 만 들어 LiMnBO₃의 용량보다 향상된 효과를 확인할 수 있었다. 그러나 기존의 LiMnBO₃에 비해 Li_{1.2}Mn_{0.9}BO₃의 경우 보레이트의 큰 장점인 수명 특성이 현 저히 떨어지는 것을 확인하였다.

수명 특성의 차이를 확인해 보기 위한 방법으로 X-ray diffraction기법을 이 용하여 LiMnBO₃와 Li_{1.2}Mn_{0.9}BO₃의 구조적인 차이를 관찰해보았다. 사이클에 따른 충전 및 방전 상태에서의 구조적 안정성을 확인해보기 위해 X-선을 이 용한 ex-situ XRD와 in-situ XRD 분석기법을 사용하였으며, 그 결과 LiMnBO₃ 와 달리 Li_{1.2}Mn_{0.9}BO₃는 충전상태에서 결정성이 줄어들면서 비정질 상으로 변

Collection @ pknu

하는 것이 관찰되었고, 또한 Li_{1.2}Mn_{0.9}BO₃의 충전상태에서 LiMnBO₃가 분해되 면서 생성된 Mn₃O₄와 LiBO₂는 불순물로써 리튬이온의 확산경로에 방해요인으 로 작용하기 때문에 반복적인 충·방전과정에서 점차적으로 용량을 저하시킨 다고 생각되어진다. 또한 Time-resolved XRD 기법을 통하여 LiMnBO₃와 Li_{1.2}Mn_{0.9}BO₃ 각각의 열적 안정성을 확인해보았다. 다음이온 계열의 물질 같 은 경우 전이금속과 산소 사이에 강한 공유결합이 존재하기 때문에 열적·구 조적으로 매우 안정하며 LiMnBO₃는 보레이트 특성과 동일하게 안정한 구조가 유지되는 결과가 관찰되나 Li_{1.2}Mn_{0.9}BO₃의 경우는 온도가 상승하면서 고온에 서 Li₂B₄O₇으로 상이 분리되어 지는 것이 관찰되었으며, 과량 첨가된 리튬이 높은 온도에서 보론과 반응하여 리튬 보론 화합물을 형성하며 열적으로 불안 정함이 확인되었다.





참고문헌

- [1] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 2288
- [2] C. Masquelier, A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, J. Solid State Chemistry., 135 (1998) 228–234
- [3] S. Y. Chung, J. T. Bloking, and Y. M. Chiang, Nature Mater., 1 (2002) 123
- [4] B. Kang and G. Ceder, Nature (London), 458 (2009) 190
- [5] A. Yamada, S. C. Chung, and K. Hinokuma, J. Electrochem. Soc., 148 (2001) A224
- [6] J. Jiang, and J. R. Dahn, Electrochem. Comm., 6 (2004) 39
- [7] Thierry Drezen, Nam-Hee Kwon, Paul Bowen, Ivo Teerlinck, Motoshi Isono, Ivan Exnar, J. Power Sources, 174 (2007) 949–953
- [8] Peng Fu, Yanming Zhao, Xiaoning An, Youzhong Dong, Xingmei Hou, Electrochimica Acta, 52 (2007) 5281–5285
- [9] Legagneur, V., An, Y., Mosbah, A., Portal, R., Le Gal La Salle, A., Verbaere, A., Guyomard, D., Piffard, Y. Solid State Ionics 139 (2001) 37
- [10] A. Yamada, N. Iwane, S. Nishimura, Y. Koyama, I. Tanaka, J. Mater Chem 21 (2011) 10690
- [11] J. C. Kim, C. J. Moore, B. Kang, G. Hautier, A. Jain, and G. Ceder, J. Electrochem. Soc., 158 (2011) A309
- [12] Z. Lin, Y-J. Zhao, Y. Zhao, Physics Letter A 376 (2012) 179
- [13] K-J. Lee, L-S. Kang, S. Uhm, J.S. Yoon, D-W. Kim, H.S. Hong. Current Applied Physics 13 (2013) 1440
- [14] Whittingham, M.S. Chem. rev. 104 (2004) 4271
- [15] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, Mater. Res. Bull 15 (1993) 1159
- [16] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. spahr, P. Novak, Adv. Mater. 10 (1998) 725

Collection @ pknu

- [17] P. N. Kumta, D. Gallet, A. Waghray, G. E. Blomgren and M. P. Setter, J. Power Sources., 72 (1998) 91
- [18] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Nagayma, J. Electrochem. Soc., 140 (1993) 1862
- [19] I. Belharouak, W. Lu, D. Vissers, K. Amine, J. Power Sources., 8 (2006) 329
- [20] Y. Koyama, N. Yabuuchi, I. Tanaka, H. Adachi, T. Ohzuku, J. Electrochem. Soc., 151(10) (2004) A1545
- [21] C. Sun, S. Tajasekhara, J. B. Goodenough, F. zhou, J. Am. Chem. Soc., 133 (2011) 2131
- [22] D. Jugovic, M. Mitric, M. Kuxmanovic, N. Cvjeticanin, S. Makovic, S. Spkapin, D. Uskokovic, Powder Technology, 219 (2012) 128
- [23] O. S. Bondareva, M. A. Simonov, Y. K. Egorovtismenko, N. V. Belov, Soviet Physics Crystallography 23 (1978) 269
- [24] R. Norrestam, Xeitschrift Fur Kristallographie 187 (1989) 103
- [25] E. V. Kazanskaia, P. A. Sandomirskii, M. A. Simonov, Doklady Akademii Nauk Sssr 238 (1978) 1340
- [26] R. K. Li, C. T. Chen, C. Greaves, Physical Review B 66 (2002)
- [27] K. J. Lee. et al. Curr Appl Phys 13 (2013) 1440
- [28] J. C. Kim, "Design of Novel Lithium Storage Materials with a Polyanionic Framework" Ph. D. Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, 2014.
- [29] W.N. Reynolds, The Physical properties of graphite, Elsevier (1968)
- [30] Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes, Noyes Publications, Park Ridge NJ (1993)
- [31] Chemistry and Physics of carbon A series of Advances, 5: Walker PL Jr, Deposition, Structure and properties of pyrolytic carbon, Marcel Dekker (1969)
- [32] 김지웅, "리튬 배터리용 LiMnBO₃ 양극재의 전기화학적 특성 향상 연 구", 석사학위논문, 연세대학교 대학원, 2013.



- [33] Y. Xia, Y. Zhou, M. Yoshio, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 2593
- [34] F. Pistoia, A. Antonini, R. Sosati, D. Zane, Electrochim. Acta 41 (1996) 2683.
- [35] A. Yamada and S. C. Chung, J. Electrochem. Soc., 148 (2001) A960
- [36] A. Yamada, Y. Kudo and K. Y. Liu, J. Electrochem. Soc., 148 (2001) A1153
- [37] M. Yonemura, A. Yamada, Y. Takei, N. Sonoyama and R. Kanno, J. Electrochem. Soc., 151 (2004) A1352
- [38] A. Kokalj, R. Dominko, G. Mali, A. Meden, M. Gaberscek and J.Janez, Chem. Mater., 19 (2007) 3633



