

리튬이차전지 음극용 $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ 의 리튬 이탈반응에 관한 연구

김 태 영 · 강 탁

서울대학교 공과대학 재료공학부

Study on the Li-deintercalation Reaction of $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ as Anode for Lithium Rechargeable Batteries

Tae Young Kim and Tak Kang

School of Materials Science & Engineering, Seoul National University.

$\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ was synthesized by heating a mixture of Li_3N and Co powder in N_2 atmosphere. The crystal structure of $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ was hexagonal symmetry in the range of $0 \leq x \leq 0.6$. $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ had the high specific capacity of about 400mAh/g between the 0.0V and 1.2V at the current density of 1 mA/cm². Lithium ions intercalated into Li vacancies formed during heat treatment, could be deintercalated reversibly. The voltage profile for the first cycle of Li deintercalation reaction remained constant after relatively rapid increase up to 1.0V. During the initial deintercalation at 1.0V, the peak intensity of XRD pattern decreased gradually and the $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ powder became amorphous finally. The extraction of lithium ions in Li(1) sites especially, may cause the change of crystal structure.

Keywords : $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$, crystal structure, deintercalation.

1. 서 론

현재, 리튬이차전지의 음극으로 카본이나 흑연계 물질이 가장 활발하게 연구되고 있으며 제품으로 상용화되어 있기도 하다. 그러나 보다 나은 특성과 안정성 확보를 위해 이들 물질에 대한 끊임없는 개량과 연구가 진행중이며, 이와 더불어 새로운 물질에 대한 탐구가 병행되고 있다.

리튬 천이금속계 질화물은 1990년대 중반부터 리튬이차전지의 음극용으로 연구되기 시작했다.^{1,2)} 이 물질은 리튬이온에 대한 이온전도성이 우수한 질화리튬(Li_3N)에 전기전도성을 부여하기 위

해 천이금속 원자를 첨가하여 전극으로의 특성을 나타낼 수 있게 한 것이다.

질화리튬+은 Fig. 1에 보인바와 같이 공간군 P6/mmm의 육방정계 구조를 가지며, 격자상수는 a축은 3.65 Å, c축은 3.88 Å으로 알려져 있다. 결정내의 리튬의 자리는 Li(2)와 Li(1)으로 구별된다.^{3,4)} 질화리튬의 이온전도도는 상온에서 약 10^{-3} S/cm로 우수한 데, 이는 Li(2)층 리튬의 공공확산기구(vacancy diffusion mechanism)에 의한 것이다. 반면에 Li(1)층의 Li^+ 은 N^{3-} 와 결합하여 구조를 유지하며 거의 이동을 하지 않아서 전도도에는 영향을 미치지 않는 것

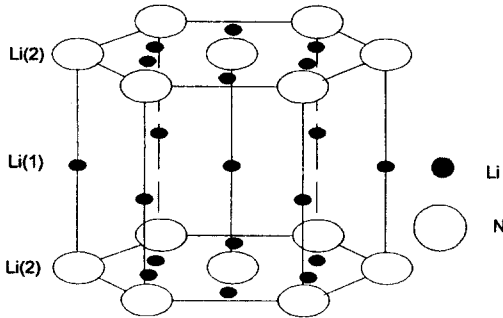


Fig. 1. Crystal structure of Li_3N .

으로 알려져 있다. 그러나 질화리튬은 우수한 이온전도도에도 불구하고 분해전압(decomposition voltage)이 0.44V로 낮아서 실제 전지의 전해질로는 사용되지 못하였다.⁴⁾

1950년대에 Juza⁵⁾는 다양한 천이금속들을 질화리튬과 반응시켜서 여러가지 3원계 질화물을 합성하였다. 이 중, 코발트나 니켈, 또는 구리는 Li(1)층의 리튬을 치환해서 기존의 질화리튬구조를 유지하여 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ (M: Cu, Ni, Co)의 화학양론식을 갖는다고 알려졌다.^{5,6)}

이 세가지 물질 중, 코발트를 첨가한 질화물이 가장 용량특성이 크며, 치환량 x가 약 0.4일 때, 가장 우수한 특성을 보인다고 알려졌고 주된 작동전위는 1.0V 이하이므로 4V급 양극과 함께 사용되어 3V급 전지를 이룰 수 있을 것으로 기대되었다.²⁾ 한편, 용량을 늘리기 위해 리튬을 추출함으로써 구조내의 리튬의 격자공공을 증가시켜 700mAh/g이상의 초기 비용량을 얻은 예도 있었다.⁷⁾

그러나 전지의 음극으로서 리튬 코발트 질화물에 대한 연구는 초기 단계로 아직 많은 것이 알려져 있지 않은 상태이다. 특히 첫번째 리튬의 이탈(deintercalation)반응시 평탄구간이 나타나는 데, 이 때의 반응기구와 이후 사이클에 미치는 영향 등에 대해서는 거의 알려져 있지 않은 상태이다. 따라서 본 연구에서는 리튬코발트 질화물의 합성과 첫번째 리튬의 이탈반응시

결정구조의 변화에 대해 조사해 보았다.

2. 실험방법

$\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ 는 다음과 같이 합성하였다. Li_3N (Aldrich, 80 mesh)와 Co(Aldrich, 99.9%, 100 mesh)분말을 마노절구로 혼합한 뒤, 1MPa이하의 압력으로 지름 10mm, 두께 5~7mm의 압분체로 만들었다. 이 압분체를 질소(수분함량 5ppm이하) 흐름 속에서 650~700°C의 온도로 6시간 동안 열처리하였다. 압분체는 노냉 후, 드라이 박스에서 분쇄하여 분말로 만들었다.

이 분말을 질산용액으로 용해하여 AAS (Atomic Absorption Spectroscopy)와 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)분석을 통해 조성을 확인하였다.

충방전실험과 전기화학실험을 위한 시험용 전지는 다음과 같이 구성하였다. 분말로 분쇄한 $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ (7.5mg)와 도전재로 Denka black(1.67mg), 그리고 결합제인 PTFE(0.83mg)을 혼합하여 니켈 exmet($0.7 \times 0.7\text{cm}^2$) 위에 부착한 전극을 (+)극(cathode)으로 하였고, 금속리튬을 (-)극(anode)과 기준전극(reference electrode)으로 하였다. 전해질은 1M LiClO_4/PC (Propylene Carbonate)+DME(Dimethoxyethane) (50:50)과 1M LiClO_4/EC (Ethylene Carbonate)+DEC(Diethyl Carbonate) (50:50) (Tomiya chem.)를 사용하였다.

충방전실험은 Maccor사의 충방전 시험기를 이용하였고 정전위 실험과 EVS(Electrochemical Voltage Spectroscopy)실험⁸⁾은 포텐서스타트(EG&G 362)를 컴퓨터(IBM PC)와 interface(pcl-818HG, pcl-812PG)하여 데이터를 얻었다.

시작물질의 결정구조와 충방전실험과 전기화학실험 후의 구조변화를 알아보기 위해 X-ray 회절분석을 하였다. XRD 분석은 $\text{CuK}\alpha$ 타겟을 이용하여 분말법으로 관찰하였으며 전기화학반응 후의 전극은 표면에 있을지 모르는 리튬염을

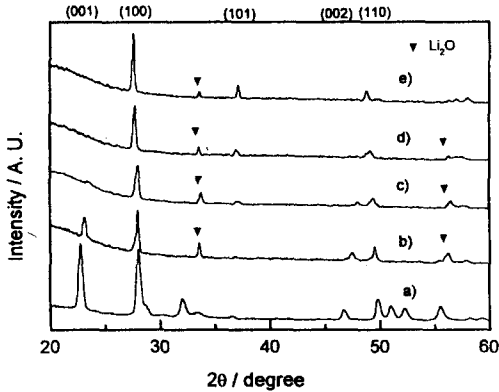


Fig. 2. XRD patterns of $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ having various Co composition. a) $x=0$ (Li_3N as received), b) $x=0.2$, c) $x=0.325$, d) $x=0.4$, e) $x=0.6$.

제거하기 위해 PC+DME와 EC+DEC 용액으로 세척하고 진공상태로 보관하여 건조하였다.

앞으로의 시험용 전지에 대한 설명 중에서 방전반응은 리튬의 삽입(intercalation)반응을, 충전반응은 리튬의 이탈(deintercalation)반응임을 밝혀둔다.

3. 결과 및 고찰

3.1 조성에 따른 $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ 계 질화물의 결정 구조 특성

Fig. 2는 질소 흐름속에서 약 700°C 로 6시간 열처리한 질화물의 코발트 치환량 x 에 따른 XRD 결과이다. 코발트의 함량은 열처리 전의 혼합량이다. 질소분위기에서 코발트와 질화리튬을 반응시키면, 코발트가 질화리튬의 Li(1)자리의 리튬을 치환하며 치환량 x 가 0.5가 되어서 반응산물의 화학양론식이 $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ 가 될 때까지 질화리튬의 구조를 유지하는 것으로 알려져 있다.⁵⁾ 그리고 코발트의 첨가량에 따라 c 축은 크게 감소하고 a 축은 다소 증가하여, 단위포의 부피는 크게 감소하는 것으로 밝혀졌다.⁶⁾

본 연구에서는 $x=0.6$ 까지는 질화리튬(Li_3N)의 기본구조가 바뀌지 않음을 알 수 있었고 코

발트의 함량이 증가할수록 (100)피크는 저각으로, (002)피크는 고각으로 이동하는 것을 볼 수 있었다. 질화리튬의 경우, (100)피크와 (002)피크의 2θ 값은 각각 28.2° 와 46.9° 였고 코발트 치환량이 0.6인 $\text{Li}_{2.4}\text{Co}_{0.6}\text{N}$ 의 경우는 각각 27.6° 와 50.2° 의 값을 보였다. 이는 코발트의 치환량이 증가할수록 a 축은 증가하고 c 축은 감소한다는 기존의 연구결과와 일치하는 것이다. 열처리 전후로 압분체의 무게가 약 5% 감소된 것으로 나타났으며 무게감소의 원인은 리튬의 휘발에 의한 손실때문인 것으로 보인다. 그러나, AAS와 ICP분석 결과에서 열처리 후의 Li/Co의 조성비는 열처리 전의 혼합비와 큰 차이가 없는 것으로 나타났는데, 이는 리튬의 손실량이 시험오차에 의해 나타나지 않았기 때문인 것으로 보인다. 한편, 열처리한 시료의 XRD패턴에서 모두 Li_2O 가 관찰되었다. 이는 열처리 중 휘발된 리튬이 노내의 산소와 반응하여 압분체 표면에 형성된 것으로 추측된다. 뒤에 보일 충전전실험에서 초기에 물질내로 리튬의 삽입반응이 가능한 것으로 보아 열처리시 질화물내에 리튬의 휘발에 따른 격자공공이 존재하는 것으로 여겨졌다.

3.2 충전 특성 및 구조 변화

Fig. 3은 각 조성의 질화물을 (+)극으로 하는 시험용 전지(Li/ $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$)에 대한 충전전 결과이다. 전류는 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 이고 방전반응부터 시작하였으며 방전과 충전에 대한 제한전압은 각각 0.0V, 1.2V였다. 처음의 리튬삽입용량은 약 $150\text{mAh}/\text{g}$ 이었고 조성에 따른 큰 차이를 보이지 않았다. 삽입된 리튬은 열처리시 결정구조 내부에 생성된 리튬의 격자공공으로 들어간 것으로 추정된다. 격자공공의 생성에 대해 Nishijima 등²⁾은 Li(1)자리의 리튬을 치환한 코발트의 산화수가 2가와 1가 상태로 존재되어 있고 전기적 중성을 유지하기 위해 2가 코발트량만큼의 리튬공공이 존재한다고 주장하며 초기 리튬의 삽입량이 치환된 코발트량에 따라 증가

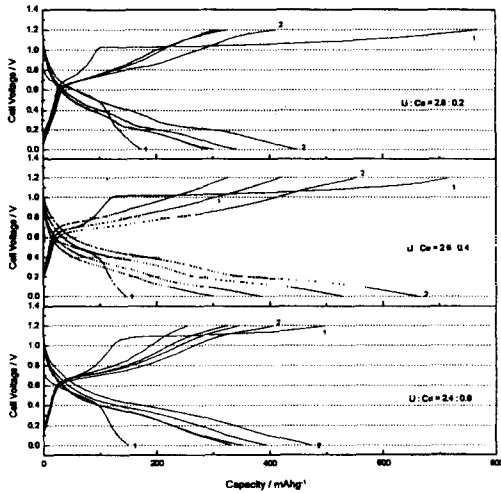


Fig. 3. The discharge and charge curves of $\text{Li}/\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ for various compositions.

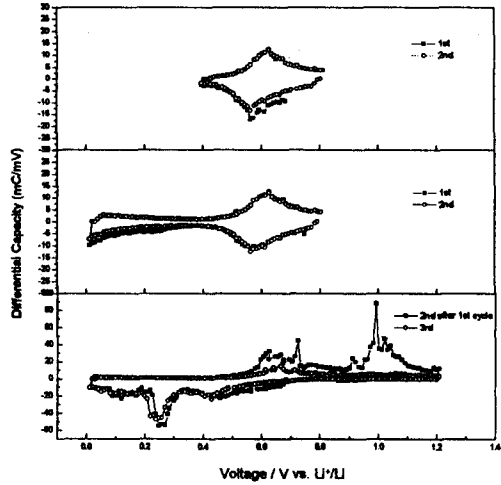


Fig. 4. EVS differential capacity of $\text{Li}/\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$. a) cycling between 0.4V and 0.8V, b) cycling between 0.0V and 0.8V, c) cycling between 0.0V and 1.2V after one cycle at constant current ($500\mu\text{A}$).

함을 보였다. 이때, 조성이 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 인 경우, 첫회 방전용량이 약 85mAh/g 인 것을 보였다. 그러나, 이후에 일본 전기화학회지에 보고된 바에 의하면 같은 조성에 대해 초기 삽입량이 약 270mAh/g 이고 방전반응에 대한 전위변화도 상당히 다른 것으로 나타났다.⁹⁾ 이들의 결과와 본 연구결과를 비교해 보면, 공공이 존재함은 일치하나 그 양에서는 상당한 차이가 있음을 알 수 있었다. 이것은 리튬의 휘발량이 열처리 온도와 노 내의 산소분압 등의 요소에 의해 결정되기 때문에 합성시 리튬공공량의 차이는 여기서 기인되는 것으로 추정된다.

처음의 방전이 끝난 후 충전할 때의 용량을 보면 Co의 함량이 적을수록 첫번째 충전용량이 커지기는 하나 사이클에 따른 용량의 감소가 비교적 큰 것을 알 수 있었다. 모든 조성에서 첫번째 충전반응은 약 1.0V 를 기준으로 이전 구간과 그 이후가 확연한 차이를 보이며, 두번째 사이클에서는 첫번째와는 전혀 다른 충전 양상을 보이는 것을 관찰할 수 있었다.

보다 정확한 반응 위치와 각 반응에 대한 가역성을 알아보기 위해 EVS실험을 행했으며, 그

결과를 Fig. 4에 보였다. a)와 b)는 모두 충전을 0.8V 까지로 제한할 때의 결과로, 이 경우 방전을 0.4V 까지 하거나 0.0V 까지 하거나 상관없이 좋은 가역성을 보였으며 주된 반응 위치는 방전시 0.56V , 충전시 0.62V 였다. c)는 정전류로 0.0V 에서 1.2V 사이에서 한 사이클의 충방전을 한 후, 0.0V 와 1.2V 사이에서 EVS를 행한 결과이다. 두번째 충전할 때에도 1.0V 에서 충전반응의 피크가 보이는 하나 이는 세번째 충전시 완전히 사라지며, 0.62V 에서의 피크도 감소하는 것을 알 수 있었다. 한편, 방전 반응의 경우, 주된 반응 위치가 a)와 b)의 0.56V 와는 달리 0.25V 로 나타났다. a)와 b)에서는 삽입되는 리튬이 전극물질의 결정구조 내에 존재해있던 공공에 들어가지만, c)에서는 이전 충전반응에서 결정구조를 유지하던 리튬이 빠져나간 자리로 리튬의 삽입이 이루어지는 것으로 추정된다.

충방전 실험과 EVS실험 결과로부터 처음 방전할 때 삽입되는 리튬은 결정구조 내의 공공자리에 들어갔다가 충전할 때 1.0V 이전 구간에서 빠져나가는 것으로 보인다. 이 반응은 우수한 가

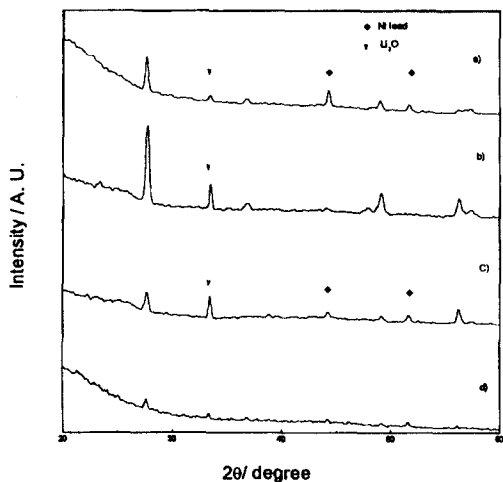


Fig. 5. XRD patterns of $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$. a) after 2 cycle of EVS between 0.0V and 0.8V, b) discharged to 0.0V at $1\text{mA}/\text{cm}^2$, c) charged to 1.3V at $1\text{mA}/\text{cm}^2$, d) potentiostatically charged at 1.0V vs Li^+/Li until the current decreased under $30\mu\text{A}$.

역성을 갖는다. 반면, 처음 충전할 때 1.0V에 달하면 기존의 결정내의 리튬이 빠져나오는 것으로 보이며, 이때의 전위가 평탄한 구간을 보이므로 이 반응이 불균질반응(heterogeneous reaction)임을 알 수 있었다.

Fig. 5에서 여러가지 반응 이후의 전극의 결정구조 변화를 보였다. EVS를 0.0V에서 0.8V까지 행한 이후의 전극과 0.0V까지 정전류로 1회 방전한 전극은 시작 물질의 XRD 패턴과 큰 차이가 없었다. 정전류로 1.3V까지 충전한 전극의 경우 피크의 이동은 보이지 않으나 피크 강도가 크게 감소되는 것을 알 수 있었다. 전류가 $30\mu\text{A}$ 로 감소할 때까지 1.0V의 정전위로 유지한 전극의 경우 피크강도가 백그라운드 수준으로 크게 감소함을 볼 수 있었다.

Nishijima 등²⁾은 정전류로 여러 사이클을 진행하면 전극 물질에 대한 XRD 패턴의 피크강도가 감소하고 피크폭도 증가하여 전체적으로 비정질 물질에 대한 XRD 패턴처럼 변화되어 간다고 보고했으며 그 이유로는 전극내의 질화

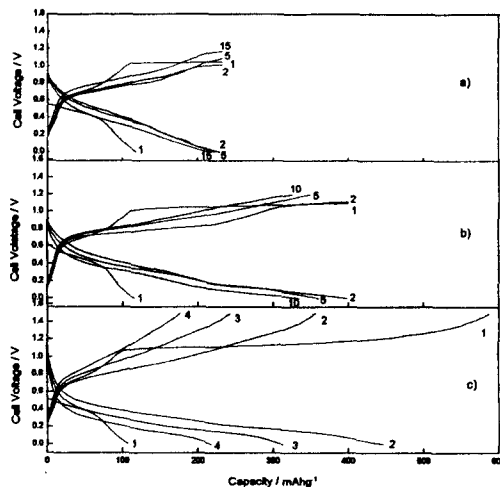


Fig. 6. The discharge and charge curves of $\text{Li}/\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ with charging condition. a) charging in $233\text{mAh}/\text{g}$, b) charging in $400\text{mAh}/\text{g}$, c) charging to 1.5V.

물 입자가 사이클이 진행됨에 따라 분쇄되기 때문일 것이라고 주장하였다. 본 연구에서도 전극물질의 XRD 패턴의 피크 감소를 관찰할 수 있었으나, 충전 사이클을 반복하지 않고 1.0V로 유지하면서 리튬의 이탈반응을 진행한 전극의 XRD 패턴 변화로부터 입자의 분쇄만이 피크감소의 원인으로 여겨지지 않았다.

충전 반응시 1.0V 영역에서 빠져나갈 수 있는 리튬은 결정구조에서 Li(2)자리와 Li(1)자리의 리튬으로 구별할 수 있다. 질화리튬에서 이온전도를 가능케하는 리튬은 Li(2)자리에 위치해서 공공확산기구(vacancy diffusion mechanism)를 통해 이동하며, Li(1)자리의 리튬은 거의 이동하지 않으며 질소와 결합하여 구조를 유지하는 것으로 알려져 있다.^{3,4)} 충전 실험 결과, 충전시 비용량 $100\text{mAh}/\text{g}$ 이후부터 1.0V의 평탄구간이 나타남을 알 수 있었다. 비용량 $100\text{mAh}/\text{g}$ 까지의 충전반응은 이전 방전 반응에서 Li(2)자리의 격자공공에 삽입된 리튬의 이탈 반응에 해당되며, 이후의 약 1.0V의 충전반응 구간에서 전극물질의 결정구조 변화가 진행되는 것으로 보

이다. 이런 현상은 결정구조를 이루는 리튬의 이탈반응과 관계가 있고 특히 구조유지에 중요한 역할을 하는 Li(1)의 이탈이 큰 영향을 줄 것으로 추정된다.

Fig. 6에서 충전량에 변화를 주었을 때, 사이클에 따른 용량감소를 나타냈다. 1.5V까지 충전한 c)의 경우 용량감소가 심하게 일어나는 것을 볼 수 있었다. 반면에, 충전량을 0.5 Li당량으로 제한한 a)의 경우 점차적으로 과전압이 증가되는 것을 관찰할 수 있었으나 1.2V를 넘지 않고 233mAh/g의 용량을 유지하였다.

4. 결 론

$\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ 질화물을 합성하여 시험용 전지를 구성한 뒤, 조성에 따른 충방전특성과 반응량에 따른 구조변화를 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. AAS와 ICP분석을 통해 합성이후의 조성은 합성전의 조성과 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 그러나 XRD분석으로부터 Li_2O 가 관찰되었다. 시험용 전지의 충방전 실험으로부터 전극물질 내로의 초기 리튬삽입반응이 가능하였으며 삽입된 리튬은 열처리시 결정 내에 생성된 리튬의 격자공공자리에 위치한 것으로 추정된다.

2. 충방전 양상은 Co 치환량이 많을수록 첫회의 리튬의 충전용량은 적으나, 상대적으로 가역성은 우수한 것으로 나타났다.

3. 1.0V (vs. Li^+/Li)로 유지한 전극의 XRD 패턴내의 피크감소를 관찰할 수 있었으며 이는 1.0V에서 충전반응동안 결정구조내 리튬의 탈락

에 의한 결정구조변화 때문으로 보인다. 이로 인해 충방전실험에서 첫 번째 충전반응 동안 결정구조의 변화가 일어나고 이후 사이클부터는 전혀 다른 충방전 양상을 보이는 것으로 나타났다.

후 기

본 연구는 1996년도 교육부 학술연구조성비(신소재분야)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. M. Nishijima, N. Tadokoro, Y. Takeda, N. Imanishi and O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2966 (1994).
2. M. Nishijima, T. Kagohashi, N. Imanishi, Y. Takeda, O. Yamamoto, and S. Kondo, *Solid State Ionics*, **83**, 107 (1996).
3. Heinz Schulz and K. H. Thiemann, *Acta Cryst.*, **A35**, 309 (1979).
4. A. R. West, "Solid State Electrochemistry", Edited by Peter G. Bruce, p. 7, Cambridge University Press (1995).
5. V. W. Sachsze and R. Juza, *Z. Angew. Chem.*, **259**, 278 (1949).
6. R. Juza, K. Langer, and K. Von Benda, *Angew. Chem. internat. Edit.*, **7**, 360 (1968).
7. T. Shodai, S. Okada, S. Tobishima, and J. Yamaki, *Solid State Ionics*, **86-88**, 785 (1996).
8. A. H. Thompson, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 608 (1979).
9. M. Nishijima, *Denki Kagaku*, **65**, 711 (1997).