

본 연구는 한국과학기술정보연구원이 미래창조과학부 과학기술 진흥기금으로 수행하는 2014 ReSEAT 프로그램지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

## 리튬 망간 실리케이트 양극재료 개발의 최근 기술동향

### Review of Recent progress in the development of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ cathode materials

김유상\*

\*한국과학기술정보연구원 전문연구위원(ReSEAT) (E-mail: [kiysjns@reseat.re.kr](mailto:kiysjns@reseat.re.kr))

**초 록:** 1990년에 Sony사는 탄소 음극과 리튬 코발트 산화물( $\text{LiCoO}_2$ ) 양극을 함유하는 최초의 상용 리튬이온 전지를 발표하였다. 이후, 전지 성분을 변형하여 안전성과 전기화학적 용량을 향상시키고 비용을 줄이기 위한 연구가 수행되었다. 이러한 관심의 대부분은 양극 용량이 전지 용량을 한정하고 전지 비용의 40%까지 양극 원재료 비용에서부터 비롯되었기 때문에 양극 대체 기술 개발에 집중되었다. 리튬이온 전지는 현재 휴대용 전자 기기 시장을 좌우하고 있다. 또한 온실가스 배출의 감소를 요구하는 환경보호에 대한 관심에 대한 새로운 시장 기회가 조성되었다. 1990년대 이후, 비독성의 저가 재료를 사용하여 환경 영향과 비용을 최소화 하려는 노력을 경주하면서 에너지 밀도를 극대화하고, 리튬 삽입과 추출의 유용 범위를 확대하여 용량을 극대화하고 있다.

#### 1. 서론

$\text{LiCoO}_2$  양극에 있어서 Co를 대체하기 위한 Ni와 Mn의 전이 금속 산화물을 사용하여 성능과 안전성이 개선되었다고는 하지만, 실용화에 있어서는 아직도 제한되고 있다. 2002년에 리튬 전이금속 산화물 양극에 대한 대안으로서 Fe처럼 더욱더 저렴하면서 비독성의 Phosphate와 Silicate와 같은 다가 음이온성의 화합물이 제시되었다. 이에 본고에서는 최근 개발된  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극 재료의 기술개발 동향을 제시하였다.

#### 2. 본론

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 는 2개의 리튬이온이 적당한 전압에서 추출될 가능성이 있으며 333mAh/g의 높은 이론 용량을 갖는 것으로 보고되었다. 전이금속인 오르토 실리케이트는 광범위한 구조 형태를 나타내며  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 도 예외는 아니다. 총 4개의 상은 다형체는 변형된 조밀 육방 산소 배열의 사면체 배위로서 Li, Mn과 Si 양이온을 갖는다.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 스피넬 구조 등의 다른 골격 구조들은 Li 가역성이 뛰어나고 이론 용량의 대부분을 실제로 활용할 수 있다. 하지만 리튬 전이금속 산화물과 같은 2차원의 층상 구조는 리튬이 완전히 추출될 때 불안정화 하는 경향이 있어 리튬 추출 범위가 제한되고 실제 용량이 감소한다.  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 의 다양한 구조는 결정격자를 통한 리튬이온 확산 통로의 다양성과 Mn과 Si 사면체의 서로 다른 상호 연결로 인해 특이한 전기화학적 성능을 가질 가능성이 있다.

Dominko 등이 최초로 보고한  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 의  $Pmn2_1$ 구조는 Nyten이 보고한  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 의 구조와 유사한 변형된 사방정계 결정 구조를 갖는다. 합성물은 소량의 MnO와  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 의 불순물 상을 함유하고 있다. 초기 Rietveld 구조 분석을 통해 변형된 사방정계 구조가 Li와 Mn 양이온의 부분적인 교환과 조밀육방 구조의 산소 격자에 존재하는 사면체의 기저 면을 통한 Li, Mn과 Si 원자의 인접 사면체 부위의 부분적으로 이동하는 무질서를 취한다. 이러한 무질서는 Li 부위에서 Mn 이온이 Li 이온 확산 통로를 차단할 것이므로 Li이온 확산이동에 불리하다.

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 의 서로 다른 다형체의 전자 특성은 유사하지만, 이온전도성은 서로 다른 구조 형태에서 리튬 부의 상호 연결 차이로 인해 크게 달라질 것으로 예상된다.  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  다형체에서 리튬이온의 확산에 필요한 곡선형 이방성 통로도 입증하였다. Fisher 등은  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 에 있어서 4개의 상압 다형체에 대해 계산한 결과, 모두 전도에 있어서 이방성이 강한 좋지 않은 Li이온 도체임을 확인하였다. 낮은 이온전도도는  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극의 고속 충전과 방전 성능을 제한할 가능성이 있다.  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극의 합성법과 전기화학적 성능을 검토하였다. Dominko와 공동 연구자들은 입자의 크기를 최소화 하여 전도성 탄소층으로 코팅함으로써  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 의 성능을 최적화 하였다. 변형된 Peccini 줄-겔 합성 경로를 이용하여 소량의 MnO와  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  불순물이 존재하는  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 의  $Pmn2_1$  사방정계 형태를 합성하였다.

Kokalj 등은 리튬을 추출할 때,  $\text{Li}_{2-x}\text{MnSiO}_4$ 의 구조가 붕괴되는 경향성을 연구하였다.  $0 \leq x \leq 1$ 인 경우, 결정격자의 체적은 변화하지 않았지만  $x > 1$ 인 경우에는 급격히 떨어져서  $\text{Li}_{0.5}\text{MnSiO}_4$ 와  $\text{MnSiO}_4$ 인 경우에  $\Delta V$ 가 각각 -17과 -27인 것으로 밝혀졌다. 이는 Dominko 등의 발견과도 일치한다. Deng 등은  $\text{SiO}_2$  공급원으로서 TEOS(tetraethyl orthosilicate)를 이용한 줄-겔 합성법으로써 제조하고, 700°C에서 Ar 분위기에서 열처리한  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 에 대한 연구를 발표하였다. 생성물은 사방정계인  $Pmn2_1$  공간군으로 분류되었고, 입자의 크기는 50nm이었다. 초기의 방전 용량은 145mAh/g 이었고, 사이클이 진행함에 따라 급격히 떨어졌다.

Belharouak 등은 아세트산 중의 Li, Mn과 Si 아세테이트를 이용한 줄-겔 공정으로써  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 를 제조하여 겔 생성물을 형성

하였다. 100°C 에서 건조한 후, 겔을 He/H<sub>2</sub>(3.5%) 가스 분위기에서 600, 700과 800°C 까지 24시간 동안 가열하였다. 얻은 혼합 반응물에 탄소 공급원으로서 셀룰로오스를 첨가하여 생성물 내의 최종 7%탄소 함량을 얻었다. Aravindan 등은 30nm Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>의 분산입자를 합성할 때, 탄소 공급원으로서 아디프산을 사용하여 유사한 연구를 발표하였다. 보고된 초기 방전 용량은 161mAh/g이었고, 50 사이클 후 120mAh/g로 떨어짐과 동시에 전체 전압 범위인 1.5~4.8V에 걸쳐 방전 그래프 곡선의 기울기가 급격해졌다.

상기의 이러한 일련의 연구결과는 높은 이론 용량이 예측됨에도 불구하고 *Pmn*2<sub>1</sub> 구조 형태를 갖는 사방정계 Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>는 기대한 만큼 성능을 나타내지는 못했다. 이유는 입자 크기가 20~30nm 범위로 감소하였고, 탄소를 코팅한 후에도 전기화학적 성능이 기대에 부응하지 못했기 때문으로 확인되었다.

### 3. 결론

Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>는 가격이 저렴하고, 성분이 친환경적이며 이론 용량이 높기 때문에 양극 재료로 유망하다. Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>의 *Pmn* 다형체는 리튬 추출 할 때 구조의 붕괴를 겪게 되지만 이제까지의 연구는 형태에 중점을 도어 왔다. Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>의 다른 구조 형태를 신중히 검토하기 위한 몇몇의 시도가 있었지만 지금까지의 다형체는 *Pmn*2<sub>1</sub> 형태에 비해 좋지 않거나 더욱더 열등한 전기화학적 성능을 나타내었다. Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>는 양극의 전기화학적 성능 향상이 최근 보고되었지만, 다수회에 걸쳐 성능의 신뢰성이 확보되어야 한다. 단일 성분계에서 밝혀진 바와 같이, 다성분 실리케이트로부터 리튬 추출에 의해 구조 변화가 일어날 것으로 추측된다. 이에 향후 탈 리튬화와 함께 전기화학적 특성과 구조 안정성에 대한 효과를 밝히기 위한 고성능의 다른 다형체에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

### 참고문헌

1. R.J. Gummow, et al, *Journal of Power Sources*, 253(2014), pp.315~331