

합성 방법에 따른 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 다중음이온 양극활물질의 구조 및 전기화학적 성질

이영림* · 정영민** · 송민섭** · 주재백* · 조원일**†

*홍익대학교 화학공학과, **한국과학기술연구원 2차전지센터
(2011년 3월 4일 접수, 2011년 6월 13일 수정, 2011년 6월 15일 채택)

Characterization on the electrochemical and structural properties of polyanion cathode material $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ depending on the synthesis process

Young-Lim Lee*, Youngmin Chung**, Min Seob Song**, Jeh-Beck Ju*, and Won Il Cho**†

*Department of Chemical Engineering, Hongik University

**Advanced Battery Center, Korea Institute of Science and Technology

(Received 4 March 2011, Revised 13 June 2011, Accepted 15 June 2011)

요 약

다중음이온 양극활물질인 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 를 액상법과 고상법으로 각각 합성한 후 탄소로 그 표면을 코팅하여 구조 및 전기화학적 특성을 비교하였다. XRD 측정에서 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 의 피크를 잘 나타내었으나 고상법에서 제조한 시편의 경우 약간의 불순물이 있음을 확인하였다. FE-SEM, HR-TEM 측정을 통해 액상법에 의한 시편은 수십 나노 크기의 입자로 구성된 반면 고상법에 의한 것은 500~600 nm로 합성된 것을 확인 하였다. 전기화학적 측정에서는 액상법으로 합성한 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 가 고상법으로 한 것 보다 우수한 특성을 모습을 보였는데, 액상법에 의한 시료의 초기 충전 용량은 235 mAh/g, 초기 방전 용량은 189 mAh/g을 각각 나타 내어 고상법에 의한 시료 보다 나은 초기 충방전 용량을 나타냈다. 그러나 사이클 특성은 저조하였으며 10사이클 후에 62%의 용량 잔존율을 보였다.

주요어 : 리튬망간실리케이트, 리튬이온전지, 양극활물질, 고상법, 액상법

Abstract — $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ was synthesized by solid state reaction and solution synthesis with sucrose for carbon source. The X-ray diffraction patterns of solid state reaction indicates small amount of impurities. By FE-SEM and HR-TEM, solution synthesis comprised several tens of nanometer comparing to 500~600 nm of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ prepared by solid state reaction. The $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ prepared by solution synthesis show better electrochemical performance than solid state reaction. The first charge-discharge capacity are 236, 189 mAh/g respectively by solution synthesis. But its cycle performance was poor as yet and its capacity retention was 62% after 10 cycles.

Key words : Lithium manganese silicate, Lithium-ion battery, cathode, solid state reaction, solution synthesis

1. 서 론

모바일 통신 및 장비의 발달에 따라 전원 공급원인

리튬이차전지의 수요가 증가하고 있고 플러그인 하이브리드 자동차(Plug-in hybrid electric vehicles; PHEV), 전기자동차(Electric vehicles; EV)와 대용량 전기저장장치(Electric energy storage)의 발달은 대용량 리튬이차전지의 개발을 필요로 한다. 하지만 현재 사용되고 있는 양극 활물질은 LiCoO_2 , LiMnO_2 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$,

†To whom corresponding should be addressed.
Advanced Battery Center, Korea Institute of Science and Technology,
Wolgok 2(i)-dong, Seongbuk-gu, Seoul, 136-791, KOREA
Tel : 02-958-5223; E-mail : wonic@kist.re.kr

LiFePO₄ 등이 사용되고 있지만 안정성과 에너지 밀도가 충분하지 않아 PHEV나 EV로 적용되기에는 부족하다 [1-3]. 이에 따라 고용량, 저가, 안정성 높은 양극활물질 개발에 연구의 초점이 맞춰져 있다.

최근 리튬전이금속 오르소실리케이트(Lithium transition metal orthosilicate)계(Li₂MSiO₄, M=Fe, Co, Mn, Ni, etc.) 잠재적인 리튬이온전지 양극재료로 주목 받고 있다 [4,5]. Li₂MSiO₄는 한 단위 유닛 당 두 개의 리튬이온이 작용하며 포스페이트(phosphate)계보다 더 높은 이론 용량을(300 mAhg 이상) 나타낸다. Li₂MnSiO₄과 Li₂FeSiO₄는 오르소실리케이트의 중요한 그룹이다. Li₂FeSiO₄는 Fe²⁺/Fe³⁺ 오직 하나의 산화-환원 쌍(redox couple)이 작용하고, Li₂MnSiO₄는 Mn²⁺/Mn³⁺와 Mn³⁺/Mn⁴⁺의 두 개의 산화-환원 쌍이 있어 두 개의 전자는 충/방전 과정 중 삽입-탈리 과정에서 작용되어 Li₂MnSiO₄의 이론 용량이 Li₂FeSiO₄의 이론 용량 보다 두 배가 많게 된다. Mn²⁺/Mn³⁺와 Mn³⁺/Mn⁴⁺로 산화된 전이 금속 쌍은 ~4.8V의 고전압 출력을 제공 할 수 있다 [6]. 하지만 이 물질은 충전 상태에서 산소를 격자 내에서부터 배출 할 수 있고 초 충전 이후 구조 붕괴와 함께 가역 가능한 리튬이 줄어들어 사이클 특성이 낮아지는 단점이 있다. 그래서 Li₂MnSiO₄ 양극활물질의 단점을 보완 할 수 있는 합성법의 개발이 필요하다.

본 연구에서는 Li₂MnSiO₄ 양극활물질을 합성하는데 있어서 대표적인 합성법인 고상법(solid state reaction)과 액상법(solution synthesis)으로 각각 합성 하고 탄소 코팅을 위해 sucrose를 첨가 하였으며, 각 합성 방법에 따른 Li₂MnSiO₄/C의 구조, 형상, 전기화학적 특성을 비교하는 연구를 진행함으로써 Li₂MnSiO₄/C의 제조에서 더 적합한 합성 방법을 찾고자 하였다.

2. 실험 방법

전체적인 Li₂MnSiO₄/C의 고상법과 액상법을 통한 제조 과정을 Fig. 1에 각각 나타내었다.

2-1. 고상법을 통한 Li₂MnSiO₄/C의 합성

고상법으로 합성하는 Li₂MnSiO₄/C는 SiO₂(Alfa Aesar 99.9%), Li₂MnO₃와 9 wt.% sucrose를 planetary mill(FRITSCH Pulverisette 5)로 300 rpm 3시간 동안 볼과 분말의 무게비를 20:1로 하여 기계적 합성을 하였으며, 이를 다시 550°C, 10시간 동안 Ar+5% H₂

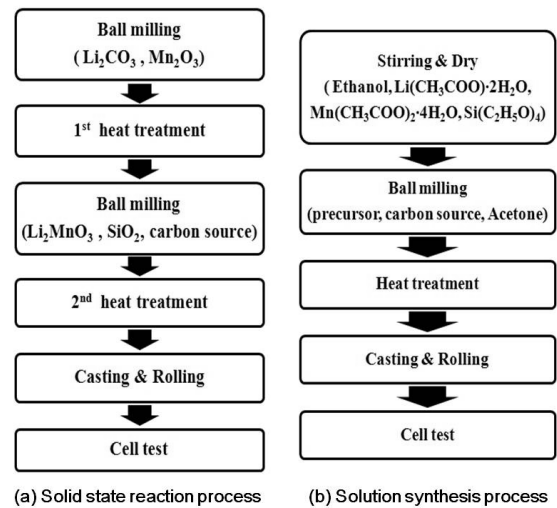


Fig. 1. Synthesis process of Li₂MnSiO₄/C (a) Solid state reaction and (b) Solution synthesis.

분위기로 합성하였다. Li₂MnO₃는 Li₂CO₃(Sigma Aldrich 99+%)와 Mn₂O₃(Sigma Aldrich 99+%)를 동일한 볼 밀을 사용하여 250rpm 2시간 동안 합성한 후 600°C, 8시간 air 분위기에서 반응 시켜 Li₂MnSiO₄/C를 얻었다.

2-2. 액상법을 통한 Li₂MnSiO₄/C의 합성

액상법으로 합성하는 Li₂MnSiO₄/C는 LiAc·2H₂O(Sigma Aldrich 99+%), Mn(Ac)₂·2H₂O(Aldrich 99+%)과 Si(OC₂H₅)₄를 에탄올에 녹인 뒤 80°C에서 24시간 동안 마그네틱 교반기에서 반응 시킨 후 90°C 오븐에서 건조 하였다. 건조된 전구체를 sucrose, 아세톤과 함께 planetary mill로 300rpm 2시간 반응 시킨 뒤, 건조된 분말을 600°C, 10시간 동안 N₂+5% H₂ 분위기로 합성하였다.

2-3. Li₂MnSiO₄/C 특성 분석

고상법과 액상법을 통해 얻어진 Li₂MnSiO₄/C를 각각 X-선 회절 분석(X-ray Diffraction; XRD, Rigaku D/max- II A)을 Cu Kα선을 이용하여 10~70° 범위로 측정하여 시료의 결정성과 결정 구조를 확인하였고, 입자의 형상이나 분포 형태를 확인하기 위해 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy; FE-SEM, Nova NanoSEM200)을 사용하여 확인하였다.

각 방법으로 합성된 Li₂MnSiO₄/C의 전기화학적 특

성을 분석하기 위하여 극판 제작을 양극활물질, 도전재 (Denka black), 결합제(폴리비닐플루오라이드, PVDF)를 85:10:5 중량비로 NMP(노르말-메틸 폴리아이돈)를 용매로 혼합하여 알루미늄 호일에 도포하고 80°C에서 3시간 건조 후 압연 후 진공 오븐 80°C에서 10시간 건조 하였다. 측정할 전지는 CR-2032 코인셀 형태로 음극으로 리튬, 분리막을 다공성 폴리프로필렌 (Celgard 2500)으로 사용하고, 전해액은 에틸렌카보네이트(EC), 디에틸렌카보네이트(DMC), 에틸메틸카보네이트(EMC)를 부피비로 1:1:1로, 리튬염을 LiPF_6 1M 첨가한 것을 사용하여 드라이룸에서 전지를 제작 하였다. 전기화학적 특성은 10사이클 충방전을 2.0~4.8 V, 0.05C에서 측정하였고 순환전압전류곡선(Cyclic Voltammetry; CV)를 0.1 mV/s의 전위 주사속도로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 고상법과 액상법으로 만들어진 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 의 구조 및 형상 분석

고상법과 액상법으로 합성된 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 의 결정 구조를 확인해 보기 위해 XRD를 측정하였다(Fig. 2). Fig. 2(b)는 액상법으로 합성한 구조를 나타내는데 사방정계(Orthorhombic) 형태의 Pmn21 공간군에 속함을 알 수 있다. 주요 피크인 (010), (011), (111), (210), (002)에서 고상법으로 합성한 것(Fig. 2(a)) 보다 갈라짐이 뚜렷하고 불순물 피크가 크게 줄어들음을 확인할 수 있었다. 하지만 고상법으로 합성한 경우 MnO와 Li_2SiO_3 불순물이 존재했다. Tarte와 Cahay에 의하면 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 는 결정구조가 같은 $(\text{Li}_{2(4b)}\text{Li}_{(2a)})\text{PO}_4$

삼리튬 포스페이트계에서 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 내에 Mn^{2+} 이온이 존재하는 것처럼 사면체(tetrahedral)의 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 내에 Mn^{2+} 이온이 위치하고, 남아있는 리튬이온은 Mn과 Si의 사면체 빈 공간에 위치하게 된다 [7]. 액상법으로 합성된 시료는 고상법에 의한 것 보다 순도가 높은 상을 가지는데 이는 도메인(domain)의 안정성으로 인해 불순물 상이 형성되기 어려움을 알 수 있다. $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 는 다음과 같은 과정으로 분해가 부분적으로 일어나 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4 \rightarrow \text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{MnO}$ 나 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4 \rightarrow 1/2 \text{Li}_4\text{SiO}_4 + 1/2 \text{Mn}_2\text{SiO}_4$ 의 반응을 일으킬 수 있는 것으로 알려졌다 [8].

Fig. 3에 고상법과 액상법으로 각각 합성된 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 의 FE-SEM 이미지를 나타낸다. 액상법으로 합성한 경우(Fig. 3(b)) 나노크기(10~20 nm)의 입자들이 모여 덩어리 형태로 관찰되어 고상법(Fig. 3(a))에서 500~600 nm 크기의 비교적 큰 입자들로 형성된 것과 대

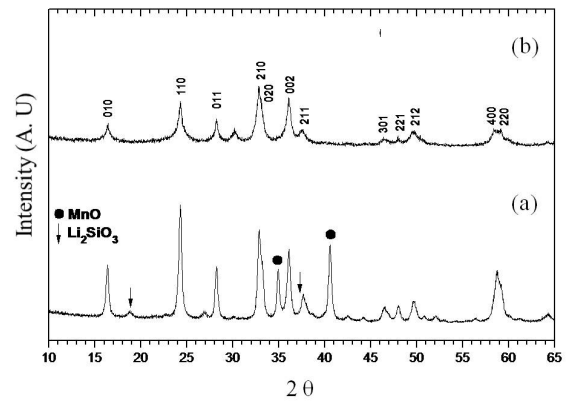


Fig. 2. XRD profiles of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ (a) Solid state reaction powder and (b) Solution synthesis powder.

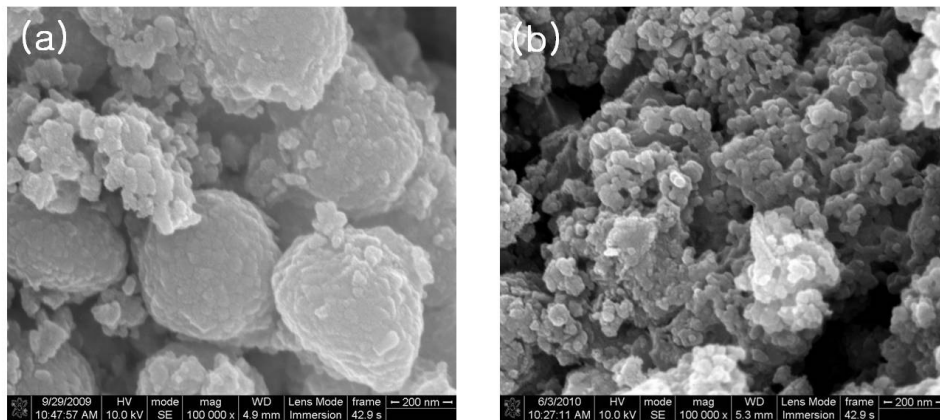


Fig. 3. FE-SEM images of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ (a) Solid state reaction powder and (b) Solution synthesis powder.

조된 모습을 보였다. 액상법의 경우 이론적 용량을 달성하기에 적합한 형상이라 볼 수 있는데 도전재로 쓰이는 Denka black이 작은 입자 표면에 고르게 달라붙어 전기적 활성을 잘 띄게 할 수 있게 하기 때문이다. 커다란 입자를 갖는 고상법에 의한 시료의 경우 도전재가 잘 분산되어도 리튬의 탈삽입이 비교적 길어지게 되어 충분한 용량 확보가 어려우며, 불순물 상으로 인한 용량감소와 수명특성 저조가 예상 된다.

3-2. 고상법과 액상법으로 만들어진 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 의 전기화학적 특성 분석

양극활물질인 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 를 고상법과 액상법으로 합성한 시료의 전기화학적 특성을 CV 곡선을 구하여 알아보았으며, 액상법으로 합성한 경우(Fig. 4(b)) 한 쌍의 산화-환원 피크가 나타나고 두 산화-환원 피크 사이의 전압 차이가 고상법으로 했을 때 보다 좁은 것을 알 수 있다. 산화-환원이 일어나는 피크가 가깝다는 것은 비슷한 전압 범위에서 산화-환원이 일어나는 것을 의미하며, 가역성이 좋은 것으로 예상할 수 있으나 피크의 면적 차이가 커서 산화-환원, 즉 리튬의 탈삽입에 따른 가역성이 저조할 것으로 판단되었다. 비슷한 전압에서 산화-환원이 일어났을 때 더 안정한 구조를 이루게 된다. 그리고 액상법에서의 피크가 고상법 보다 더 뾰족한 형태를 이루어 넓고 완만한 피크를 가지는 고상법과 대조가 된다. 데이터를 나타내지는 않았지만 첫 사이클 이후 계속된 CV 시험에서, 두 시료 모두 산화-환원 피크가 사라짐을 확인했다. 산화-환원 피크의 분리적인 측면에서 전기화

학적 구별은 전극 물질의 가역성을 나타내는데 넓고 큰 분리는 적은 가역성을 나타낸다. 액상법의 경우 첫 번째 사이클에서 좁은 형태의 피크가 나타나긴 했으나 두 번째 사이클부터 넓은 형태의 피크가 나왔고, 고상법은 처음부터 넓은 형태의 피크가 나왔다. 이와 같은 결과를 토대로 고상법은 넓고 크게 분리된 산화-환원 피크를 나타내었고 액상법 보다 낮은 전기화학적 특성을 나타내었다. 이러한 현상은 Koklj가 보고한 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 구조가 비결정(amorphizing)에 기인하는 것이다 [9].

두 합성법으로 합성된 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 양극 활물질의 초기 충전과 방전 과정에서 나타나는 비가역 용량을 측정하기 위해 2.0~4.8 V까지 상온에서 0.05C-rate로 충방전 용량을 측정하였다. Fig. 5에 두 시편의 최초 충전 및 방전 곡선을 나타냈다. 두 합성법 모두 충전 용량보다 방전 용량이 비가역적임을 알 수 있으며, 이는 CV 측정에서 예측한 결과와 유사하다. 액상법으로 합성한(Fig. 5(b)) 경우 초 충전 용량이 236 mAh/g 방전이 180 mAh/g으로 나타났으며(최초 충전 대비 최초 방전 용량 -23%) 고상법(Fig. (a)) 최초 충전 180 mAh/g 방전 108 mAh/g(최초 충전 대비 최초 방전 용량 -40%)으로 각각 나타났다. 액상법으로의 합성이 이론용량 333 mAh/g에 가까운 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 를 만들어 내는 합성법이라 볼 수 있으며 액상법에 의한 시료가 작은 입자 크기를 갖고, 탄소 분포 및 도전재와의 접촉이 더 유리하여 용량 발현에 좋은 결과를 나타 낸 것으로 사료된다. 작은 크기의 입자는 sucrose 표면 코팅을 더 많은 곳에 분포 할 수 있게 하고 도전

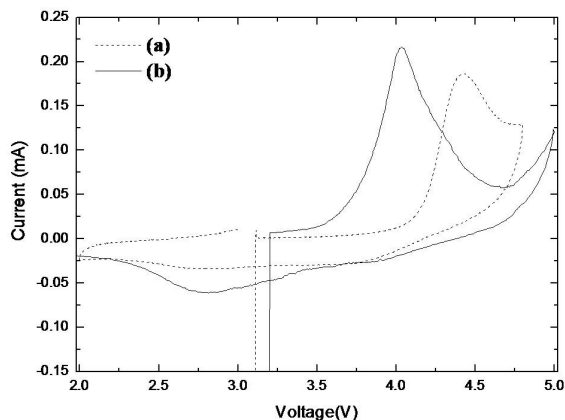


Fig. 4. Cyclic voltammetry profile of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$. (a) Solid state reaction electrode and (b) Solution synthesis electrode.

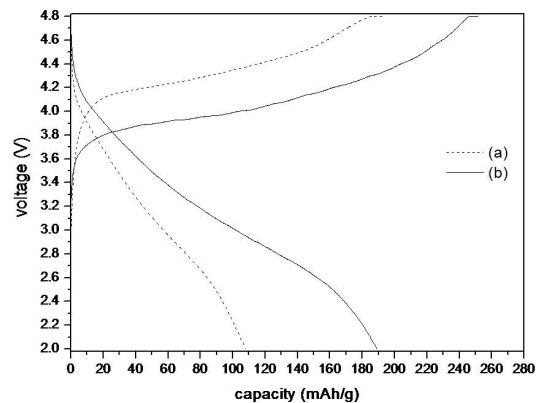


Fig. 5. The first charge-discharge profile of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$. (a) Solid state reaction electrode and (b) Solution synthesis electrode.

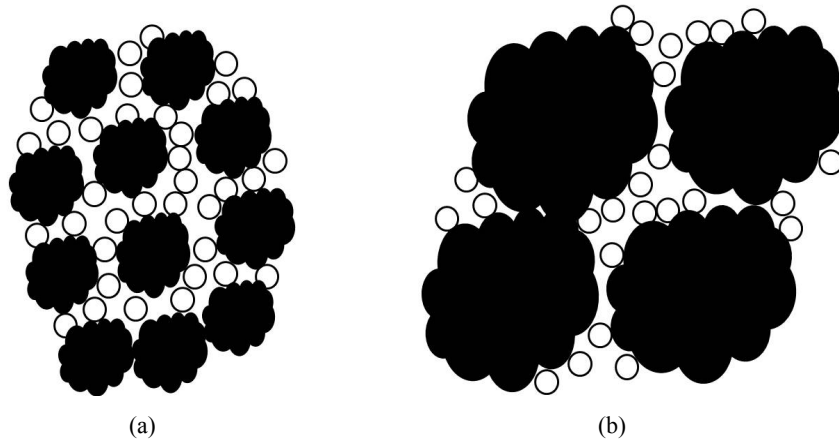


Fig. 6. Outline of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ and conductor dispersion (a) Solution synthesis electrode and (b) Solid state reaction electrode.

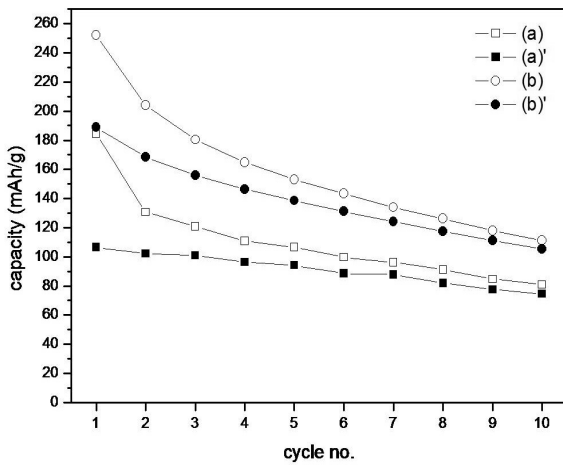


Fig. 7. Cycle performance of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$. (a) Solid state reaction electrode and (b) Solution synthesis electrode. (a) and (b) are charge capacity. (a)' and (b)' are discharge capacity.

재인 Denka black도(Fig. 6) 액상법일 때 상대적으로 고상법일 때보다 잘될 수 있는데 이는 큰 덩어리를 이루는 고상법이 액상법보다 도전제와 접촉할 수 있는 면적이 더 적기 때문이다.

Fig. 7은 고상법과 액상법으로 각각 합성한 시료의 충방전 사이클 진행에 따른 용량변화를 나타낸 것이다. 액상법 합성(Fig.7(b))의 방전 용량은 189 mAh/g에서 10사이클 후 118 mAh/g으로 급격히 감소하였고 10사이클 후 용량 보존율은 62%였다. 고상법에서는 10사이클 후 용량 보존이 69%를 보여 액상법보다 높은 수치를 보였다. 고상법으로 합성한 것이 조금 더 높은 용량 보존율을 가지고 있다 하더라도 10사이

클 내내 액상법이 고상법 보다 높은 용량을 나타내고 있다. 사이클이 지날수록 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 산화 과정(Oxidation)에서 첫 번째 사이클과 같은 평탄구간(Plateau)이 나타나지 않음을 보였고 이는 첫 번째 사이클 동안 구조의 일정부분이 재배열되었음을 의미하며, 구조의 비결정화 때문인 것으로 사료된다.

4. 결 론

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 조성의 양극 활물질을 고상법과 액상법으로 각각 합성하였다. 탄소원은 설탕계의 sucrose를 사용하였다. XRD 관찰 결과 액상법으로 했을 때 MnO와 Li_2SiO_3 불순물이 고상법보다 적게 관찰되었고 작은 크기의 입자와 사방정계 상이 관찰되었다. SEM 관찰을 통하여 고상법으로 제조한 것은 500 nm 크기의 덩어리로, 액상법으로 제조한 시료는 수십 nm의 작은 입자들이 모여 덩어리를 이루고 있음을 확인하였다.

전기화학 실험에서 순환전압전류법 측정결과 액상법 시료에서 고상법 시료보다 더 뾰족한 형태의 피크가 나타남을 보았고 산화-환원 피크 간 전압 간격도 좁은 것을 볼 수 있었다. 첫 사이클 충방전에서 액상법 충전에서 236 mAh/g 방전은 180 mAh/g으로, 고상법은 충전 180 mAh/g 방전 108 mAh/g으로 각각 나타나서, 액상법 시료가 더 큰 충방전 용량을 가졌으며 10사이클 후 용량 측정에서 액상법 시료는 62%, 고상법 시료는 69%의 용량 보존을 보여 고상법이 더 좋은 용량 보존함을 나타냈다.

감사의 글

본 연구는 2008년도 지식경제부의 재원으로 한국 에너지 기술평가원(KETEP 2008EEL 11P0800002009)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다.

참고문헌

1. Shi, X. X.; Wang, C. W.; Ma, X. L.; Sun, J. T. Synthesis and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material for lithium secondary battery, *Mater. Chem. Phys.*, 2009, 113, 780.
2. Deng, C.; Zhang, S.; Fu, B.L.; Yang, S. Y.; Ma, L. Characterization of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode materials synthesized via a citric acid assisted sol-gel method, *Mater. Chem. Phys.*, 2010, 120, 14.
3. Park, S. H.; Yoon, C. S.; Kang, S. G.; Kim, H. S.; Moon, S. I.; Sun, Y. K. Synthesis and structural characterization of layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}] \text{O}_2$ cathode materials by ultrasonic spray pyrolysis method, *Electrochem. Acta*, 2005, 152, A1434.
4. Nyten, A.; Abouimrane, A.; Armand, M.; Gustafsson, T.; Thomas, J. O. Electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as a new Li-battery cathode material, *Electrochem. Commun.*, 2005, 7, 156.
5. Zaghbi, K.; Ait Salah, A.; Ravet, N.; Mauger, A.; Gendron, F.; Julien, C.M. Structural, magnetic and electrochemical properties of lithium iron orthosilicate, *J. Power Source*, 2006, 160, 1381.
6. Manthiram, A.; Goodenough, J. B. Lithium insertion into $\text{Fe}_2(\text{MO}_4)_3$ frameworks: Comparison of $M = \text{W}$ with $M = \text{Mo}$, *J. Solid state chem.*, 1987, 71, 349.
7. Tarte, P.; Cahay, R. C. R. Acad. Sci. Paris, 1970, C271, 777.
8. Lias, B.; Abouimrane, A.; Amine, K. J. Structural and Electrochemical Characterization of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ Cathode material *Phys. Chem. C*, 2009, 113, 20733.
9. Kokalj, A.; Dominko, R.; Gaberscek, M.; Jamnik, J.; *J. Power Sources*, 2007, 174, 457.