비정질 실리콘 산화물을 이용한 리튬망간실리콘산화물의 합성 및 전기화학적 특성 평가

진연호 · 이근재 · 강이승 · 정항철 · 홍현선*

고등기술연구원 신소재공정센터

Synthesis and Electrochemical Performance of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ for Lithium Ion Battery Prepared by Amorphous Silica Precursor

Yun-Ho Jin, Kun-Jae Lee, Lee-Seung Kang, Hang-Chul Jung, and Hyun-Seon Hong*

Advanced Materials & Processing Center, Institute for Advanced Engineering,

Yongin-si, Gyeonggi-do 449-863, Korea

(Received April 4, 2012; Revised April 19, 2012; Accepted May 5, 2012)

Abstract Mass production-capable $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ powder was synthesized for use as cathode material in state-of-the-art lithium-ion batteries. These batteries are main powder sources for high tech-end digital electronic equipments and electric vehicles in the near future and they must possess high specific capacity and durable charge-discharge characteristics. Amorphous silicone was quite superior to crystalline one as starting material to fabricate silicone oxide with high reactivity between precursors of sol-gel type reaction intermediates. The amorphous silicone starting material also has beneficial effect of efficiently controlling secondary phases, most notably Li_xSiO_x . Lastly, carbon was coated on $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ powders by using sucrose to afford some improved electrical conductivity. The carbon-coated $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ cathode material was further characterized using SEM, XRD, and galvanostatic charge/discharge test method for morphological and electrochemical examinations. Coin cell was subject to 1.5-4.8 V at C/20, where 74 mAh/g was observed during primary discharge cycle.

Keywords: $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, Amorphous silica, Cathode materials, Lithium ion battery

1. 서 론

리튬이차전지는 출력밀도가 높고 부피/중량당 에너지밀도가 우수한 장점이 있으므로 전자기기, 휴대용 컴퓨터, 휴대전화 등의 에너지 원으로 사용되며 그 수요는 나날이 증가하고 있다[1]. 리튬이차전지는 두 전극 사이의 높은 이온화 경향 차이를 이용하여 가역적 산화환원반응에 의한 전자의 이동현상을 통해 에너지를 저장하는 시스템이므로, 핵심소재인 양극, 음극, 전해질, 분리막의 다양한 기능성 요구조건을 충족시키기 위한 성능 개발 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 양극소재는 가장 많은 재료비 비중을 차지할 뿐만 아니라(2.2Ah 원통형 기준 44%) 전지의 성능을 좌우하는 중요한 구성 요소로 중점적으로 연구되

고 있다. 대표적인 양극소재 물질로는 층상형 LiCoO_2 , 스피넬형 LiMn_2O_4 , 그리고 올리빈형 LiFePO_4 등이 사용되고 있다. 최근의 연구동향을 보면 양극소재 소모량이 큰 중대형 에너지 저장시스템에 적용할 목적으로 가격이 저렴한 양극소재의 개발 및 저비용 공정개발에 의한 양극소재의 저가격화를 추구하고 있다.

위와 같은 조건을 만족시키는 차세대 양극 활물질 소재로 주목받는 물질로는 Li_2MSiO_4 ($M=\text{Fe, Co, Ni}$ 등)가 있다. 리튬 전이금속 실리콘 산화물 계열은 orthorhombic 구조를 갖는 물질로 알려져 있고, Si-O간의 공유결합 특성이 강하므로 리튬 삽입/탈리시 높은 구조적 안정성을 갖는 것으로 알려져 있다. 또한 높은 이론 용량(~330 mAh/g, 2 mol)과 에너지 밀도를 가지고, 화학적 안정성도 양호하

*Corresponding Author : Hyun-Seon Hong, TEL: +82-31-330-7481, FAX: +82-31-330-7116, E-mail: hshong@iae.re.kr

로 열적 안정성이 높고 가격이 낮다는 장점이 있다. 하지만 낮은 용 특성(rate capability)과 전기전도도, 그리고 충전과정 중 일부 상변화에 의한 결정성 퇴화로 인한 수명 단축문제가 단점으로 지적되어 이를 극복하기 위한 연구가 이루어지고 있다[2].

현재 Li_2MSiO_4 은 고상법, 수열합성법[3], Sol-gel 법[4], Polyol 법[5], 마이크로파-용매열합성법[6] 등의 다양한 공정을 적용한 합성방법이 연구되고 있다.

고상법을 이용하여 합성하는 경우 공정비용이 저렴하고 대량 생산도 가능하다는 장점이 있지만, Li_xSiO_x 등 리튬과 비반응성 물질들의 출현으로 인해 용량이 큰 폭으로 감소하는 것으로 알려져 있다. 반면 다른 방법을 이용하여 합성하는 경우 이차상의 출현을 억제할 수 있고 나노 크기의 입자를 얻을 수 있다는 장점이 있으나 수율이 떨어지고 대량 생산에 적합하지 않다는 문제점이 있다.

그러므로 본 연구에서는 리튬과 비반응 물질로 작용하는 이차상의 생성을 억제하여 경제적인 대량생산이 가능하도록 리튬과의 반응성이 우수한 전구체를 개발하여 Li_2MSiO_4 의 양극성능을 향상시킬 수 있는 새로운 제조 방법을 제시하였다. 또한 Li_2MSiO_4 자체의 낮은 전기전도도 향상을 목적으로 카본코팅을 실시한 다음 전기화학적 특성평가를 실시하였다.

2. 실험방법

비정질의 실리콘 산화물을 제조 하는 공정, 제조된 비정질의 실리콘 산화물을 전구체로 활용하여 리튬 전이금속 실리콘 산화물을 제조 하는 공정과 합성된 분말의 특성평가를 실시하는 절차로 구분하여 서술하였다.

2.1. 비정질 실리콘 산화물의 제조

30 ml의 TEOS(Tetraethyl orthosilicate), 30 ml의 에탄올(99%), 2 ml의 탈이온수, 4.8 ml의 염산(30%) 을 90°C에서 1시간동안 반응시켜, 에탄올이 서서히 증발하면 점도를 유지하는 젤 형태가 얻어진다. 이러한 젤 형태를 유지시키고 나면 완전 건조된 분말 형태로 회수 할 수 있다. 이러한 분말을 건조기에 넣고 100°C에 12시간 유지시키면, 미량의 젤 상이 파우더 상태로 완전히 건조되는데 이렇게 얻은 분말을 대기 중 650°C에서 2시간 열처리 하면 실리콘 산화물과 결합되어있는 기능기(Functional group)들이 제거된다.

2.2. 리튬 전이금속 실리콘 산화물 제조

이렇게 합성된 비정질의 실리콘 산화물을 전구체로, 리튬 카보네이트(Li_2CO_3), 망간 카보네이트(MnCO_3) 등과 함

께 1:1:1= Li_2CO_3 : MnCO_3 : SiO_2 비율로 에탄올을 용매로 넣고 지르코니아 불을 이용한 습식 볼밀링을 상온에서 12시간 수행하였다. 습식 볼밀링 후, 건조기에 넣고 100°C에서 유지하여 건조시켜서 유기물과 수분제거후, 아르곤 분위기로 850~900°C에서 10시간 유지시켜 리튬 전이금속 실리콘 산화물을 합성하였다. 마지막으로 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 의 전기전도도 향상 시킬 목적으로 약 5 wt%의 Sucrose를 첨가하여 카본 코팅을 실시하였다. 아울러 비정질 실리콘 산화물의 전구체 기능을 비교평가를 목적으로 상용 결정질 실리콘 산화물을 기 동일한 습식 볼밀링을 수행하였다.

2.3. 합성된 분말의 특성평가

X-선 회절기(XRD; Model: D/max-2500, Rigaku, Japan)와 주사전자현미경(SEM; Model: Nova™ NanoSEM, FEI, USA)을 이용하여 결정상 및 형상을 분석하였다. 아울러, 합성된 리튬 망간 실리콘 산화물의 특성평가를 위한 반쪽 전지를 제작 하여 전기화학적 특성 평가를 실시하였다. 구체적으로, 리튬 망간 실리콘 산화물 분말을 양극 활물질로 하여, 도전제(Super-P)와 결합제(PVdF)를 더했을 때 각각 70:20:10의 비율로 혼합된 분말을 1-methyl-2-pyrrolidinone(NMP; Sigma-Aldrich, 95%)에 분산시켜 슬러리로 만든 후, 알맞은 점도 조절을 한 뒤 알루미늄 호일에 고르게 도포시켜 100°C에서 건조하여 양극을 제조하였다. 여기에 리튬 금속 막을 음극으로 사용하여 아르곤 분위기의 글로브 박스 안에서 코인형 단전지를 조립하였다. 조립된 단전지들을 1.5~4.8 V의 작동 전압 하에서 C/20의 조건으로 정전류 및 정전압 방전특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 비정질 실리콘 산화물을 만드는 공정에서 TEOS와 H_2O 의 비율이 가장 중요한 것으로 알려져 있다 [7]. 본 실험에서 H_2O /TEOS의 비율은 약 2정도가 최적으로 밝혀졌는데, 2보다 높은 경우 용액의 에탄올 성분이 빨리 증발되어 OC_2H_5 등의 기들이 거의 없는 상태가 되어, 30분 이내에 반응이 종료되었다. 반대로 H_2O /TEOS비율이 2보다 낮은 경우 표면에 기능기들이 많이 남아 있어 젤 형태를 만드는 과정에 4시간 이상이 소요되었다.

처음 반응이 끝나고 분말형태로 얻어진 비정질 실리콘 산화물의 열처리 전/후 XRD 결과는 그림 1과 같다. 2-theta=25°부근에 Main peak 이 현저하게 관찰되는데, 이것은 비정질 실리콘 산화물의 XRD pattern 과 같으며 650°C의 열처리 후에도 같은 결과를 얻을 수 있었다. 이러한 반응은 다음의 화학식에서 설명할 수 있다[7].

Fig. 1. XRD patterns of (a) as-prepared SiO₂ and (b) heat treated SiO₂ fired at 650°C.

(1)의 반응은 가수분해 반응으로 Sol-gel 공정의 하나라고 할 수 있고 부산물은 에탄올이다. 이러한 반응은 TEOS 분자가 Si-O-Si 고리가 형성되는 고체 분말형태로 변하는 가수분해 과정이며, 반응에 참여하는 염산은 촉매로 작용한다.

합성된 비정질 실리콘 산화물에 미반응물로 잔류할 가능성이 있는 유기물을 제거하기 위하여 650°C에서 열처리를 수행하였고 이렇게 제조된 실리콘 산화물이 비정질로 유지하고 있음을 상분석을 통하여 확인하였다(그림 1). 또한 TGA 분석을 통해 650°C 열처리 후 약 10%의 중량 감소를 확인할 수 있었는데 이러한 거동은 표면에 남아있는 그룹(C₂H₅O)들이 열처리 시 완전히 휘발하여 무게 감소를 나타낸 것으로 판단된다.

Li₂MnSiO₄를 제조하기 위하여 합성된 비정질 실리콘 산화물에 리튬 및 망간 전구체를 첨가하여 보다 고온인 850~900°C에서 열처리후 XRD 및 SEM 분석을 실시하였다. 제조된 비정질 실리콘 산화물은 650°C 이상의 고온에서도 비정질 구조를 유지하는 특성을 가지는데 이러한 비정질의 구조로 인해서 결정질 산화물 보다 물질간의 확산 반응이 우수하고 다른 전구체와의 반응이 원활한 것으로 예상된다. 또한 본 연구에서 최적화 시킨 비정질 실리콘 산화물 제조 방법의 수율이 매우 높고 대량생산에의 적용이 가능하므로 실리콘 산화물이 필요한 다른 물질의 전구체를 합성하는데 적합한 공정이라고 판단된다.

그림 2는 비정질 실리콘 산화물을 전구체로 사용하여 합성한 Li₂MnSiO₄와 상용 결정질 실리콘 산화물을 전구체로 사용하여 합성한 Li₂MnSiO₄의 XRD 결과를 나타내고 있다(JCPDS #01-076-8415). 일반 상용 결정질 실리콘

Fig. 2. XRD patterns of Li₂MnSiO₄ prepared by (a) commercial SiO₂ and (b) amorphous SiO₂ as a precursor. Both of them were fired at 900°C for 10hrs in Ar atmosphere.

산화물을 사용할 경우 Li₂MnSiO₄뿐 아니라, Mn₃O₄ 및 Li₂SiO₃ 등의 물질이 다량 혼재 되어 있는 것을 확인하였다. 이러한 거동은 900°C 미만의 온도에서도 리튬 카보네이트와 망간 카보네이트는 열 분해되어 상전이가 일어나지만,

Fig. 3. SEM images of (a) bare Li₂MnSiO₄ and (b) carbon coated Li₂MnSiO₄ prepared by amorphous SiO₂ as a precursor.

상용 결정질 실리콘 산화물은 매우 안정한 상태로 존재하기 때문이다.

이차상으로 형성된 Li_2SiO_3 등은 리튬과 반응하지 않는 물질로 알려져 있어 Matrix에 남아있을 경우, 리튬과의 전기화학적 반응이 매우 떨어지는 것으로 알려져 있다. 반면 비정질의 실리콘 산화물을 전구체로 이용하여 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 를 합성한 결과, 결정질 실리콘 산화물로 합성했을 경우와 비교할 때 이차상의 출현이 매우 미약한 것으로 분석되었고 이와 같은 상의 출현은 기존의 연구와 유사하다[8]. 그리고 합성된 최종 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 분말의 형태를 SEM으로 확인하였는데 그림 3(a)를 통하여 수 μm 크기로 합성된 것을 관찰 할 수 있다.

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 분말로 리튬 반쪽 단전지를 제조하여 리튬 이온과의 전기화학적 특성평가를 실시 하였다. $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 은 다음과 같이 반응하며 이론용량은 약 330 mAh/g이다[9].

제조된 반쪽 단전지를 1.5~4.8 V의 전압 구간에서 특성 평가를 실시하였으며, 정전류/정전압 조건 모두 C/20의 전류 밀도로 충/방전 실험을 실시하였다. TGA 분석을 통하여 카본의 함유량은 5%로 확인되었다. 그림 4의 실선은 카본 코팅이 되어있지 않은 경우로, 1차 충전시 약 27 mAh/g의 용량값이 나오고 1차 방전시 10 mAh/g 미만의 결과가 나왔다. 이와 같이 낮은 충방전 효율은 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 의 아주 낮은 전기전도도($<10^{-14}$ S/cm)에 기인하는 것으로 판단된다.

그림 4의 점선은 Carbon이 코팅된 복합체 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 로 코팅을 하지 않은 전극과는 전혀 상반된 결과를 나타냈다. 즉, 코팅을 하지 않은 샘플에 비해 1차 충전용량은 250 mAh/g가 넘어 약 1.32 당량의 Li^+ 이 반응한 것을 알 수 있

다. 1차 방전 용량은 약 74 mAh/g로 0.22 Li^+ 이 반응을 하였다. 이러한 비가역 반응은 SEI (Solid-electrolyte-Interface) layer 형성에 기인한다고 생각되는데, 이에 대한 대비책으로는 전해질의 종류를 바꾸거나 첨가제를 변화시킴으로써 SEI layer의 형성에 소모되는 리튬의 양을 최소한으로 줄이거나, 반응을 최소화 시켜 비가역 용량을 크게 감소시킬 수 있을 것으로 판단된다.

현재 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 의 세계 최고 방전용량 특성은 약 150 mAh/g으로, 이의 카본 함유량은 약 40% 이상, 입자의 크기는 100-200 nm 정도이다[10]. 이는 상대적으로 많은 비율의 카본을 첨가함으로써 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 의 낮은 전기전도도(10^{-14} S/cm) 특성을 보완하면서 미세한 입자로 인한 넓은 비표면적을 확보할 수 있어 전해액과의 반응성이 향상되기 때문에 전기화학적 특성이 우수한 것으로 판단된다.

4. 결 론

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 리튬 이온 배터리 양극 활물질은 종래의 LiCoO_2 (135 mAh/g), LiFePO_4 (170 mAh/g)에 비하여 이론 용량이 330 mAh/g에 해당하는 매우 높은 용량을 구현할 수 있는 물질이나, 매우 낮은 전기전도도를 갖기 때문에 이의 향상을 위한 카본코팅, 카본 복합체의 제조는 필수적이다. 본 연구에서는 비정질 실리콘 산화물을 합성 물질로 사용한 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 의 양극 소재로 반쪽 단전지를 제조하여 전기화학적 특성평가를 실시한 결과, 카본 코팅이 되어 있는 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 의 경우 1차 방전 용량이 약 74 mAh/g으로 나타났다. 이러한 결과는 높은 열처리 온도로 인해 분말의 입도가 약 수 μm 이상으로 성장했으며 이로 인하여 전해질과의 반응성이 저하되었기 때문인 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 WPM(World Premier Materials) 사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] J.M. Tarascon and M. Armand: Nature, **414** (2001) 359.
- [2] Y-X. Li, Z-L. Gong and Y. Yang: Journal of Power Sources, **174** (2007) 528.
- [3] R. Dominko: Journal of Power Sources, **184** (2008) 462.
- [4] R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, A. Meden, M. Remskar and J. Jamnik: Electrochem. Commun, **8** (2006) 217.
- [5] L. Wengang, X. Yunhua and Y. Rong: RARE METALS, **29** (2010) 511.
- [6] T. Muraliganth, K. R. Stroukoff and A. Manthiram: Chem.

Fig. 4. Electrochemical performance of bare $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ (straight line) and carbon coated $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ (dot line).

- Mater., **22** (2010) 5754.
- [7] A. M. Buckley and M. Greenblatt: J. Chem. Ed., **71** (1994) 599.
- [8] W. Liu, Y. Xu and R. Yang: J. Alloys. Compd., **480** (2009) L1.
- [9] I. Belharouak, A. Abouimrane and K. Amine: J. Phys. Chem. C., **113** (2009) 20733.
- [10] V. Aravindan, K. Karthikeyan, S. Amaresh and Y. S. Lee: Electrochem. Solid. St., **14** (2011) A33.