

리튬이차전지용 탄소 코팅된 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 양극활물질의 상형성 거동 및 충방전 특성

선호정¹ · 채수만¹ · 심중표^{2*}

¹군산대학교 신소재공학과, ²군산대학교 나노화학공학과

(2015년 7월 9일 접수 : 2015년 10월 23일 채택)

Phase Formation Behavior and Charge-discharge Properties of Carbon-coated $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ Cathode Materials for Lithium Rechargeable Batteries

Ho-Jung Sun¹, Suman Chae¹, and Joongpyo Shim^{2*}

¹Department of Materials Science and Engineering, Kunsan National University, Kunsan, Jeonbuk 54150, Korea

²Department of Nano and Chemical Engineering, Kunsan National University, Kunsan, Jeonbuk 54150, Korea

(Received July 9, 2015 : Accepted October 23, 2015)

초 록

Planetary ball mill과 고상반응법을 사용하여 실리케이트계 탄소 코팅된 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 양극활물질 분말을 합성하였으며 충방전 특성을 조사하였다. 전기화학적 활성을 지니는 $\beta\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$ 상을 형성하기 위하여 하소* 온도와 분위기를 조절하였으며 $\beta\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$ 단일상에 가까운 탄소 코팅된 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 활물질 분말을 제조할 수 있었다. 합성된 분말은 100 nm 정도 크기의 1차 입자가 뭉쳐있는 2차 입자 형태를 보였다. $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 활물질에서 Li의 삽입/탈리가 가능하려면 탄소의 첨가가 필요하였으며, 4.8 wt%의 탄소가 코팅된 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 활물질에서 초기용량 192 mAh/g를 얻을 수 있었다.

*하소 (calcination): 광석 등의 고체를 가열하여 열분해나 상전이를 일으키거나 휘발성분을 제거하는 열처리 공정

Abstract : Carbon-coated $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ powders as the active materials for the cathode were synthesized by planetary ball milling and solid-state reaction, and their phase formation behavior and charge-discharge properties were investigated. Calcination temperature and atmosphere were controlled in order to obtain the $\beta\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$ phase, which was active electrochemically, and the carbon-coated $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ active material powders with near single phase $\beta\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$ could be fabricated. The particles of the synthesized powders were secondary particles composed of primary ones of about 100 nm size. The carbon incorporation was essential to enable the Li ions to be inserted and extracted from $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ active materials, and the initial capacity of 192 mAh/g could be obtained in the $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ active materials with 4.8 wt% of carbon.

Keywords : $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, planetary ball mill, solid-state reaction, carbon-coating, cathode, lithium rechargeable battery

*E-mail: jpschim@kunsan.ac.kr

1. 서 론

스마트폰, 노트북컴퓨터 등 이동식 스마트기기 산업 발전에 밑거름이 되어온 리튬이차전지는 고용량을 구현하는 방향으로 기술이 발전되어 왔으며 전기자동차 산업의 확대를 위해 고출력 및 고출충방전이 가능한 리튬이차전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁾ 리튬이차전지는 양극, 음극, 분리막, 전해질, 이렇게 4 가지 주요 부품으로 구성되어 있는데, 고성능 리튬이차전지를 실현하기 위해서는 우수한 특성의 양극활물질을 개발하는 것이 중요하다. 기존에 상용화되어 있는 활물질을 LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 와 같은 층상구조를 지닌 재료로서 180 mAh/g 내외의 용량과 양호한 사이클특성을 나타내고 있다.²⁾ 이동식 스마트기기의 사용시간을 늘리기 위해 고용량 구현이 가능한 활물질 연구가 수행되고 있으며 이중 실리케이트(silicate)계인 Li_2MSiO_4 (M = Mn, Ni, Co 등) 활물질이 관심을 받고 있다.³⁾ 특히 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 의 경우 $\text{Mn}^{2+/3+}$ 와 $\text{Mn}^{3+/4+}$ 두 개의 산화-환원쌍을 이용할 수 있기 때문에 충방전시 단위화학식(formula unit)당 2 개의 Li를 사용하여 이론 용량이 333 mAh/g에 이를 정도로 용량측면에서 매력적인 장점을 지니고 있다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 실리케이트계 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 활물질은 전기전도도가 매우 낮으며 사이클특성이 열악하다는 단점을 지니고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 활물질에 탄소코팅이 시도되어 왔으며 상당한 특성 개선이 이루어져 왔다.⁴⁾ $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 의 구조는 MnO_4 , SiO_4 , LiO_4 사면체의 3 차원 배열로 설명할 수 있는데 각 사면체의 배열에 따라 크게 $\beta\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$ 상(phase)과 $\gamma\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$ 상으로 구분된다. $\beta\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$ 상은 orthorhombic 격자구조를 지니고 있으며 LiO_4 사면체가 일렬로 정렬되어 있어 Li 이온의 확산통로가 형성되어 있는 반면 $\gamma\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$ 상은 monoclinic 격자구조로 되어 있으며 각 사면체가 섞여 있어 Li 이온이 확산할 수 없는 구조를 지니고 있다. 따라서 Li 이온이 확산하여 전기화학적 활성을 띌 수 있는 $\beta\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$ 상이 양극 활물질로 사용될 수 있기 때문에 $\beta\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$ 상 활물질 합성이 필수적이다.^{4,5)}

활물질 합성방법으로는 다양한 종류의 솔-젤(sol-gel)법이 주로 사용되었으며⁶⁻⁹⁾ 통상적인 고상반응법(solid-state reaction)이 사용되기도 하였다.^{10,11)} 고상반응법의 경우, 가장 간단히 고온에서 산화물 분말을 합성하는 방법으로, 경제적인 반면 입자 크기의 제어가 어렵다는 단점이 있다. Pechini법으로 널리 알려진 솔-젤법의 경우,¹²⁾ gel agent로서 주로 citric acid와 ethylene glycol을 사용하여 가열 중에 가수분해반응에

의해 금속이온과 결합 및 고분자화 반응이 일어나 젤(gel)을 형성한다. 이를 건조한 후 하소하여 μm 이하 크기의 미립화된 입자를 합성할 수 있기 때문에 널리 사용되고 있다.

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 분말의 낮은 전기전도도¹³⁾를 높이기 위해 다양한 방법으로 분말 표면에 전도체인 카본을 코팅하여 리튬이차전지 양극활물질로 활용하였다. 합성하는 동안 카본 전구체로서 sucrose, cellulose, citric acid 등을 첨가하여 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 분말의 표면에 카본층을 형성하게 된다.^{9,14,15)} 이를 통해 분말의 전기전도도는 약 1,000배 정도 향상되는 것이 문헌상에 보고되었다.¹⁶⁾ 본 연구의 목적은 복잡한 혼합공정을 사용하지 않고, 단순한 혼합에 이은 고상반응법을 통해 미립화된 분말을 합성하고, 추가적인 카본 코팅과정을 거치지 않고, 혼합과정에서 카본전구체를 투입하여 고온에서 단일 고상반응에 의해 카본 코팅된 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 분말을 합성하고자 하였다.

본 연구에서는 planetary ball mill을 사용한 고상반응법을 적용하여 β 상의 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 양극활물질 분말을 합성하고자 하였다. Planetary ball mill법은 고속회전에 의한 고에너지로 원료 분말을 분쇄 및 혼합하기 때문에 분말 상합성을 위한 하소(calcination)시 결정화가 용이한 장점을 지니고 있다. Planetary ball milling과 하소를 통한 활물질 분말 합성의 상형성 거동과 합성된 활물질의 충방전 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 를 합성하기 위한 원료물질로 LiOH, MnCO_3 , fumed silica (7 nm) (Aldrich Co.) 분말을 사용하였다. $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 조성의 Li, Mn, Si 원료분말을 볼비에 맞게 칭량한 후 50 cc 지르코니아(zirconia) 용기에 1 mm 직경의 지르코니아 볼(zirconia ball) 및 에탄올과 함께 넣어주었다. 일부 시료에 대해서는 볼밀 단계에서 탄소원료를 첨가하여 활물질 표면에 탄소 코팅을 유도하기 위하여 sucrose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, Aldrich Co.)를 넣어 주었다. Sucrose는 4 wt%와 10 wt%로 차별화하여 첨가하였으며 이 경우에는 sucrose를 용해시키기 위하여 에탄올뿐 만 아니라 증류수도 1:1 비율로 넣어주었다. 준비된 지르코니아 용기를 planetary ball mill (Pulverisette 6, Fritsch) 장치에 장착한 후 600 rpm의 회전속도로 3시간 동안 볼밀을 진행하였다. 볼밀이 완료된 시료는 진공오븐에서 건조시켜 에탄올과 증류수를 제거한 후 튜브전기로 (Daihan, FT-830)를 사용하여 하소를 실시하였다. 하소는 N_2 분위기에서 실시되었으며 500 - 900°C 온도 구간에서 수행되었다.

하소된 분말 시료의 상과 결정성을 확인하기 위하여 XRD (x-ray diffraction) (PANalytical, EMPYREAN) 분석을 실시하였으며 분말의 표면 및 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM (scanning electron microscopy) (Hitachi, S-4800) 및 TEM (transmission electron microscopy) (JEOL, JEM-2010) 분석을 수행하였다. TEM 분석 중 일부 시료에 대해서는 2차원 스캔 EDS (energy dispersive spectroscopy) 분석 실시하여 활물질에서 각 원소의 분포를 조사하였다. Sucrose를 첨가하여 합성한 시료의 경우 합성 후 실제로 활물질에 함유된 탄소량을 측정하기 위하여 TGA (thermogravimetric analysis) (TA Instrument, SDT Q600)를 실시하였다.

충방전 특성을 평가를 위한 양극의 제조방법은 앞서의 문헌에 보고된 방법을 따랐다.¹⁶⁾ 합성된 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 양극활물질과 도전재 (Super-P, Timcal), 고분자바인더 (Polyvinylidene fluoride, Kynar 761, Arkema)를 중량비 7 : 2 : 1로 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone, Aldrich) 용매에 혼합한 후 일반적인 볼 밀방법을 사용하여 6시간 혼합시켜 점성을 가진 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 Dr. Blade를 사용하여 Al foil 위에 캐스팅하고 일반오븐과 진공오븐에서 순차적으로 건조시켜 용매를 제거함으로써 양극을 제조하였다. 충방전 특성평가를 위한 코인셀 (CR2032, Hoshen) 조립은 Ar이 채워진 글로브박스 (glove box)에서 진행되었으며 음극으로는 리튬 금속호일 (0.37 mm thick, Aldrich)을 사용하였으며 양극과 음극 사이에 분리막 (PE, 25 μm , Celgard)을 위치시키고 1.0 M LiPF_6 를 EC (ethylene carbonate), DMC (dimethyl carbonate), EMC (ethyl methyl carbonate) (1/1/1 vol%) 혼합용매에 용해시킨 전해액 (테크노세미켄)을 사용하였다. 제조된 코인셀은 충방전 시험기 (battery cycler, WBCS3000, WonATech)를 사용하여 충방전 특성을 평가하였다. 충방전 시험은 상온에서 2.0 - 4.7 V (vs Li/Li^+)의 전압 구간에서 실시되었다. 충전 (charge)은 CCCV (constant current - constant voltage) mode로 수행되었고, 방전 (discharge)은 CC (constant current) mode로 수행되었다. 이론용량 (333 mAh/g)를 1C로 가정하고, 첫 번째와 두 번째 사이클 (formation)은 0.05C로 충방전하였으며, 이후 0.5C의 속도로 충방전을 52회 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

Planetary ball mill을 사용하여 원료물질을 분쇄 및 혼합한 후 하소하여 합성한 분말의 상(phase)를 조사하기 위하여 XRD 분석을 실시하였으며 각 시료의 회

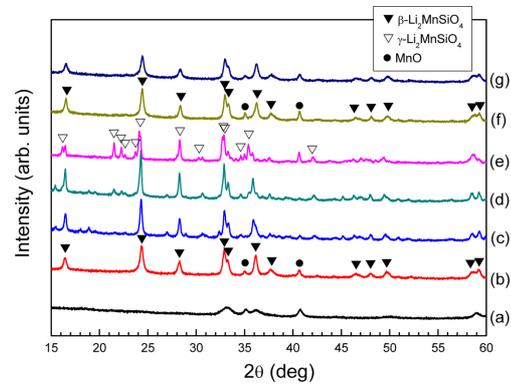


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ powders calcined without sucrose at temperatures of (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C and (e) 900°C, and those calcined with (f) 4 wt% and (g) 10 wt% of sucrose at 600°C. All calcinations were executed in N_2 atmosphere.

절패턴을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1 (a-e)는 planetary ball mill 시 sucrose를 첨가하지 않은 경우이고, Fig. 1 (f)와 (g)는 sucrose를 각각 4 wt%와 10 wt% 넣은 경우이다. Sucrose를 넣지 않은 경우 500-900°C 온도 범위에서 100°C 간격으로 온도를 차별화하여 하소를 실시하였다. $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 상이 합성되기 위해서는 Mn의 산화수가 +2로 유지되어야 하기 때문에 하소 중 Mn^{2+} 이온의 산화를 방지하기 위하여 N_2 분위기를 적용하였다. Fig. 1 (a-e)의 회절패턴을 살펴보면 500°C에서는 결정화가 충분히 이루어지지 않았으며 600°C 이상에서 결정화가 이루어졌음을 알 수 있다. 600°C에서 800°C 하소 온도 구간에서 본 연구에서 얻고자 하는 $\beta\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$ 상이 생성되었다. 600°C의 경우 약간의 MnO 상이 잔류하고 있지만 단일상에 가까운 $\beta\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$ 상이 나타났다. 800°C 이상의 온도에서는 $\beta\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$ 상과 더불어 $\gamma\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$ 상이 나타나기 시작하며 900°C에서는 대부분의 상이 $\gamma\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$ 상으로 전환되었다. 이는 Politaev et al.⁵⁾과 Belharouak et al.⁹⁾이 보고한 결과와 유사하였다. $\beta\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$ 상은 orthorhombic 격자구조를 지니고 있는 저온상이며 $\gamma\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$ 상은 monoclinic 격자구조를 지니는 고온상으로 보고되어 있는데,¹⁷⁾ $\beta\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$ 상은 그 구조상 Li 이온의 1차원적인 확산 통로가 형성되어 전기화학적 활성을 지니는 반면에 $\gamma\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$ 상은 Li 이온의 확산통로가 없어 전기화학적 비활성 성질을 가진다.⁵⁾ 따라서 이차전지의 양극활물질로 적용이 가능하려면 $\beta\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$ 상으로 합성되어야 한다. Fig. 1 (a-e)의 결과를 종합해보면 하소 온도는 600°C가 가장 최적화된 조건이라 볼 수 있다. Fig. 1의 (f)와 (g)는

sucrose를 각각 4 wt%와 10 wt% 넣고 planetary ball mill한 후 최적 합성온도인 600°C에서 하소하여 합성한 결과인데 두 경우 모두 단일상에 가까운 β - $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 상이 형성되었다. Sucrose의 경우, 질소 분위기하에서 열처리에 의해 탄화과정 (carbonization)을 거치게 되고 600°C에서 약 80%의 질량 감소가 일어나고 잔류물 (약 20%)은 무정형의 탄소가 되는 것으로 알려져 있다.¹⁸⁾

600°C 하소를 통하여 β - $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 상으로 합성되

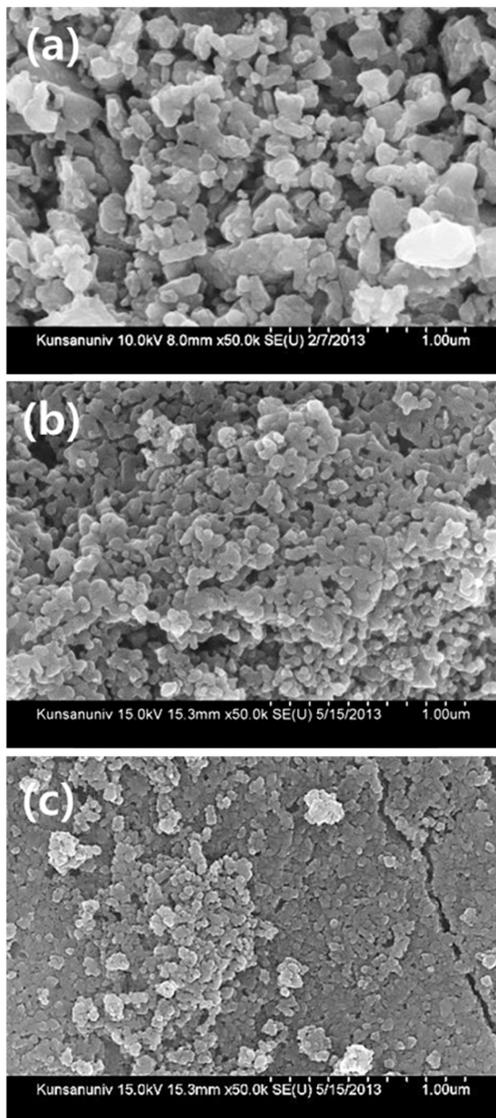


Fig. 2. SEM images of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ powders calcined (a) without sucrose, (b) with 4 wt% and (c) 10 wt% of sucrose.

어 양극활물질로 적용이 가능하다고 판단되는 3가지 분말 (원료혼합시 sucrose 함량 0, 4, 10 wt%)을 전기화학적 충방전특성 평가 대상으로 선택하고 추가 분석을 실시하였다. 우선 분말의 표면 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM 분석을 실시하였으며 분석 사진을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2 (a-c) 모두 하나의 분말 입자 표면을 50000배로 확대하여 관찰한 사진이다. 세 사진 모두에서 100 nm 내외 크기의 1차입자가 뭉쳐있는 모습이 관찰되는데, 이로써 합성된 분말 입자는 1차입자가 뭉쳐서 형성된 2차입자인 것으로 판단된다. Sucrose 첨가 없이 합성된 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 입자에 비하여 sucrose가 첨가된 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 입자는 sucrose의 첨가량이 증가할수록 1차 입자의 크기가 점차 작아지는 것을 관찰하였다. 이는 하소과정 중에서 sucrose의 탄화에 의해 생성된 잔류물(탄소)이 입자의 성장을 물리적으로 일부 방해하여 일어난 현상으로 추정된다.

Sucrose를 10 wt% 넣고 600°C 온도에서 합성된 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 분말의 미세구조를 보다 정밀하게 관찰하고 탄소가 어떤 형태로 함유되어 있는지 조사하기 위하여 TEM 분석을 실시하였으며 그 결과 사진을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3 (a)의 사진에서 활물질 입자는 1차 입자가 뭉쳐 있는 2차 입자로 형성되어 있음을 재확인할 수 있었다. 그러나 고배율 사진인 Fig. 3 (b)

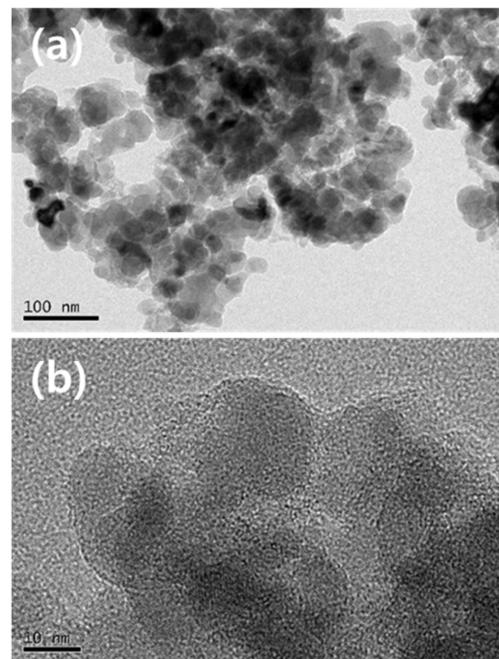


Fig. 3. TEM images of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ powders calcined with 10 wt% of sucrose: (a) a low magnification image and (b) a high magnification image.

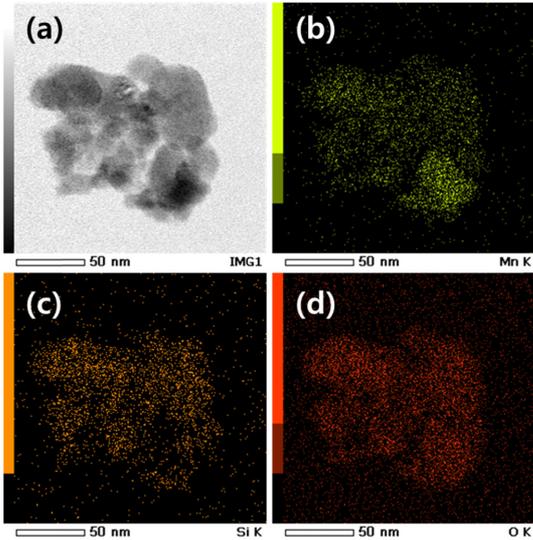


Fig. 4. (a) TEM image and EDS mapping images of (b) Mn, (c) Si and (d) O of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ powders calcined with 10 wt% of sucrose.

에서 탄소의 모습을 관찰할 수는 없었다. 문헌 상에서 확인한 바에 의하면, sucrose 첨가된 산화물 분말의 경우, 표면에 부정형 탄소층이 형성되거나 산화물 분말에 근접한 부분에서 탄소입자로 형성된다고 보고되었다.^{19,20)} TEM 분석에 의해 확인되지는 않았지만, 본 연구에서도 하소 후 잔류하는 탄소는 활물질 분말 주변에 존재할 것으로 추정하였다. Fig. 4는 TEM-EDS 원소 mapping 분석결과인데, Fig. 4 (a)의 활물질 분말에 대한 Mn, Si, O 분석결과가 각각 Fig. 4 (b-c)에 나타나 있다. 탄소의 경우에는 TEM 분석시 시료를 고정시키기 위해 탄소 필름을 사용하였기 때문에 분말 내 탄소의 분포를 알 수는 없었다. (분석결과를 나타내지 않음) 그러나 Mn, Si, O의 분포는 분석할 수 있었는데, Fig. 4 (b-d)에서 알 수 있는 바와 같이 활물질 내부에 고르게 분포되어 있어 상형성이 균일하게 일어났음을 알 수 있었다.

Fig. 5는 sucrose 10 wt% 첨가하여 합성한 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 분말에서 잔류 탄소량을 조사하기 위하여 실시한 TGA 분석 결과이다. 300°C와 400°C 사이에서 질량감소가 발행한 것은 sucrose의 탄화에 의해 생성된 탄소의 연소에 의한 질량감소이며 600°C 부근에서의 질량증가는 Mn의 산화에 의한 것으로 볼 수 있다. 그 이후 고온에서 다시 발생하는 질량감소는 Li의 휘발에 의한 것으로 생각된다.^{13,15)} 300°C 이전에 수분의 증발에 의해 약 1%의 질량감소가 발생하고, 300°C와 400°C 사이에서의 질량 감소를 탄소연소에 의한 것으로 추정하여 판단하였을 때 활물질에 함유

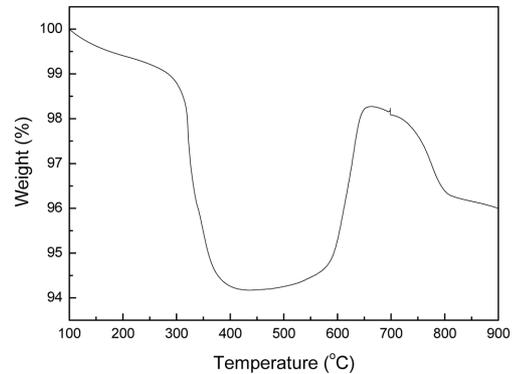


Fig. 5. TGA profile of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ powders calcined with 10 wt% of sucrose under N_2 atmosphere.

된 탄소량은 4.8 wt% 범위였다. 앞의 Fig. 3의 TEM 분석 사진에서는 탄소를 관찰할 수 없었으나 TGA 분석의 질량감소 결과에 근거하여 탄소가 함유되어 있을 것으로 판단되었다. Sucrose를 탄소의 원료물질 (precursor)로 사용하고 planetary ball mill을 사용하여 혼합 및 분쇄하여 고상반응법으로 합성한 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 활물질에서 탄소는 활물질 표면에 일부 코팅되거나 TEM 분석으로 관찰될 수 없을 정도의 작은 크기로 활물질 내부 또는 표면에 불연속적으로 분포되어 있는 것으로 생각된다.

Sucrose를 넣지 않고 합성한 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 활물질과 sucrose 4 wt% 또는 10 wt%를 넣고 합성한 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 활물질의 충방전 특성을 조사하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6 (a-c)는 초기 충방전 곡선을 나타내는데 sucrose를 넣지 않아 탄소가 함유되어 있지 않거나 [Fig. 6 (a)], 4 wt% 넣어 탄소함유량이 충분하지 않은 경우 [Fig. 6 (b)] 충방전이 거의 일어나지 않았다. 이는 활물질 내부 및 활물질간 전기전도도가 충분하지 않아 발생한 현상으로 볼 수 있는데, 비록 양극 제조시 도전제를 별도로 넣어주지만 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 활물질 자체의 전기전도도가 상당히 낮아¹³⁾ 전기화학적으로 활성화되지 않았다고 할 수 있다. 그러나 sucrose를 10 wt% 넣고 합성하여 탄소가 4.8 wt% 함유된 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 활물질의 경우 첫 사이클에서 이론용량의 58%에 해당하는 192 mAh/g의 상당히 큰 초기 방전용량을 나타내었다 [Fig. 6 (c)]. 이는 활물질에서 1.16몰의 Li이 결정구조 속으로 채삽입 (또는 재결합)하는 것으로, 4.8 wt%의 탄소가 TEM 분석으로 관찰되지 않을 정도로 작고 불연속적으로 활물질 내부 및 표면에 분포하여 활물질의 전기전도도에 긍정적인 영향을 미쳐 고용량을 나타냈다고 볼 수 있다. Fig. 6 (d)는 Fig. 6 (c)의 초기 충방전 후 이어서 실시한 사이클 특성 측정 결과이다. 그림에서 알

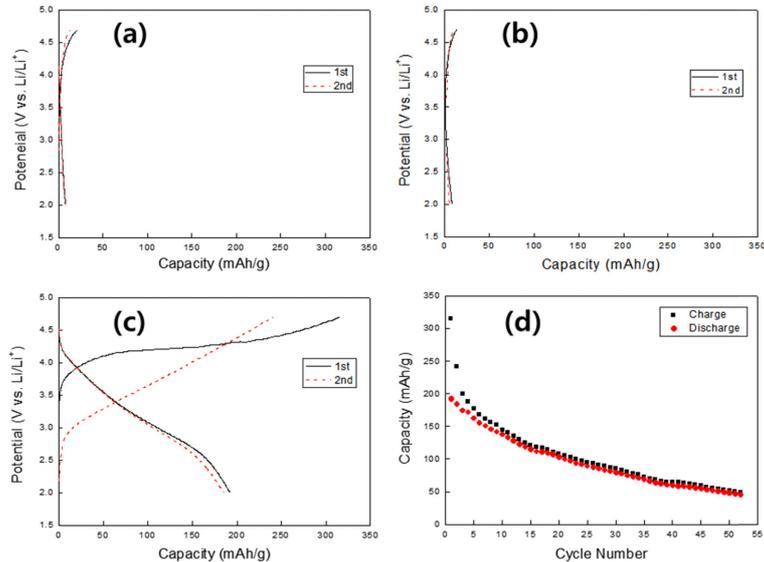


Fig. 6. Charge-discharge profiles of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ calcined (a) without sucrose, (b) with 4 wt% and (c) 10 wt% of sucrose. (d) Cycle performance of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ calcined with 10 wt% of sucrose.

수 있는 바와 같이 초기 사이클에서 용량이 급격히 감소하였으며 52회까지 지속적으로 감소하는 결과를 보인다. $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 활물질은 사이클 특성이 상당히 열악한 것으로 보고되어 있으며 어떤 합성 방법을 사용하든지 거의 유사한 결과들을 나타내고 있다.⁴⁾ 이는 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 는 충전시 Li의 탈리에 의해 쉽게 구조가 무너져 비정질화되는 것에 기인하는 것으로 알려져 있다.²¹⁾ 따라서 고용량이 유지되며 반복 충방전이 가능하여 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 활물질을 상용화할 수 있기 위해서는 활물질 자체의 특성 개선이 요구된다.

4. 결 론

고용량 리튬이차전지 구현을 가능하게 할 것으로 기대되는 실리케이트계 β 상 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 양극활물질 분말을 planetary ball mill에 의한 분쇄 및 혼합과 고상반응법을 적용하여 합성하였으며 충방전 특성을 조사하였다. β - $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 상을 형성하기 위해서는 N_2 분위기 하소가 필요하였으며 600°C 온도에서 거의 단일상의 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 활물질과 탄소가 함유된 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 분말을 제조할 수 있었다. 합성된 활물질 분말은 100 nm 내외 크기의 1차 입자가 뭉쳐있는 2차 입자 형태를 나타냈으며 탄소가 함유된 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 분말이 보다 치밀한 미세구조를 보였다. 탄소가 코팅된 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 분말의 경우 TGA 분석을 통하여 탄소 연소 온도범위 ($300\sim 400^\circ\text{C}$)에서 질량 감소량이 근거하여 탄소 성분의 존재를 간접적으로 확

인하였으며 활물질에 함유된 탄소는 아주 작은 크기로 불연속적으로 활물질에 분포하는 것으로 판단되었다. 코인셀을 제조하여 활물질의 충방전 특성을 평가한 결과 전기화학적인 활성을 띠기 위해서는 탄소의 함유가 필수적인 것을 알 수 있었으며 10 wt% sucrose를 첨가하여 4.8 wt%의 탄소가 함유된 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 활물질에서 초기용량 192 mAh/g을 얻었다. 그러나 다른 연구에서와 마찬가지로 사이클특성은 개선이 필요한 결과를 보였다.

감사의 글

이 논문은 2015년도 정부 출연 재원으로 국가핵융합연구소 주요사업 및 기초기술연구회 학연공동연구센터사업의 지원을 받아 수행된 연구임.

참고문헌

1. T.-H. Kim, J.-S. Park, S. K. Chang, S. Choi, J. H. Ryu, and H.-K. Song, "The current move of lithium ion batteries towards the next phase", *Adv. Energy Mater.*, 2, 860 (2012).
2. B. Xu, D. Qian, Z. Wang, and Y. S. Meng, "Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries" *Mater. Sci. Eng. R*, 73, 51 (2012).
3. M. S. Islam, R. Dominko, C. Masquelier, C. Sirisopanaporn, A. R. Armstrong, and P. G. Bruce, "Silicate cathodes for lithium batteries: alternatives to phosphates?", *J. Mater. Sci.*, 21, 9811 (2011).

- R. J. Gummow and Y. He, "Recent progress in the development of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ cathode materials", *J. Power Sources*, 253, 315 (2014).
- V. V. Politaev, A. A. Petrenko, V. B. Nalbandyan, B. S. Medvedev, and E. S. Shvetsova, "Crystal structure, phase relations and electrochemical properties of monoclinic $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ", *J. Solid State Chem.*, 180, 1045 (2007).
- L. Qu, S. Fang, L. Yang, and S. Hirano, "Synthesis and characterization of high capacity $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ cathode material for lithium-ion battery", *J. Power Sources*, 252, 169 (2014).
- F. Wang, J. Chen, C. Wang, and B. Yi, "Fast sol-gel synthesis of mesoporous $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ nanocomposite with improved electrochemical performance for lithium-ion batteries", *J. Electroanal. Chem.*, 688, 123 (2013).
- S. Liu, J. Xu, D. Li, Y. Hu, X. Liu, and K. Xie, "High capacity $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ nanocomposite prepared by sol-gel method for lithium-ion batteries", *J. Power Sources*, 232, 258 (2013).
- I. Belharouak, A. Abouimrane, and K. Amine, "Structural and electrochemical characterization of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ cathode material", *J. Phys. Chem. C*, 113, 20733 (2009).
- K. Gao, C.-S. Dai, J. Lv, and S.-D. Li, "Thermal dynamics and optimization on solid-state reaction for synthesis of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ materials", *J. Power Sources*, 211, 97 (2012).
- V. Aravindan, K. Karthikeyan, K. S. Kang, W. S. Yoon, W. S. Kim, and Y. S. Lee, "Influence of carbon towards improved lithium storage properties of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ cathodes", *J. Mater. Chem.*, 21, 2470 (2011).
- M.P. Pechini, "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor", US Patent No 3,330,697 (1967).
- R. Dominko, " Li_2MSiO_4 (M = Fe and/or Mn) cathode materials", *J. Power Sources*, 184, 462 (2008).
- T. Muraliganth, K.R. Stroukoff, A. Manthiram, "On the energetic stability and electrochemistry of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ polymorphs", *Chem. Mater.*, 22, 5754 (2010).
- S. Zhang, C. Deng, F.L. Liu, Q. Wu, M. Zhang, F.L. Meng, H. Gao, "Impacts of in situ carbon coating on the structural, morphological and electrochemical characteristics of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ prepared by a citric acid assisted sol-gel method", *J. Electroanal. Chem.*, 689, 88 (2013).
- S. Won, K.-K. Lee, G. Park, H.-J. Sun, J.-C. An, J. Shim, "Physical and electrochemical characteristics of carbon content in carbon-coated $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ for rechargeable lithium batteries", *J. Appl. Electrochem.*, 45, 169 (2015).
- A.R. West and F.P. Glasser, "Preparation and crystal chemistry of some tetrahedral Li_3PO_4 -type compounds", *J. Solid State Chem.*, 4, 20 (1972).
- C. Wang, B. Dou, Y. Song, H. Chen, M. Yang, Y. Xu, "Kinetic study on non-isothermal pyrolysis of sucrose biomass", *Energy Fuels*, 28, 3793 (2014).
- Z. Chen, J. R. Dahn, "Reducing carbon in LiFePO_4/C composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy, and tap density", *J. Electrochem. Soc.*, 149, A1184 (2002).
- J. Ying, M. Lei, C. Jiang, C. Wan, X. He, J. Li, L. Wang, J. Ren, "Preparation and characterization of high-density spherical $\text{Li}_{0.97}\text{Cr}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ cathode material for lithium ion batteries", *J. Power Sources* 158, 543 (2006).
- R. Dominko, M. Bele, A. Kokalj, M. Gaberscek, and J. Jamnik, " $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ as a potential Li-battery cathode material", *J. Power Sources*, 174, 457 (2007).