

고상반응법을 이용한 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 합성

김지수¹, 심중표², 박경세³, 선호정^{1,a}

¹ 군산대학교 신소재공학과

² 군산대학교 나노화학공학과

³ 군산대학교 화학과

Synthesis of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ by Solid-state Reaction

Jisu Kim¹, Joongpyo Shim², Gyungse Park³, and Ho-Jung Sun^{1,a}

¹ Department of Materials Science and Engineering, Kunsan National University, Kunsan 573-701, Korea

² Department of Nano and Chemical Engineering, Kunsan National University, Kunsan 573-701, Korea

³ Department of Chemistry, Kunsan National University, Kunsan 573-701, Korea

(Received March 27, 2012; Revised April 2, 2012; Accepted April 18, 2012)

Abstract: Synthesis of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ was attempted by the conventional solid-state reaction method, and the phase formation behavior according to the change of the calcination condition was investigated. When the mixture of the three source materials, Li_2O , MnO and SiO_2 powders, were used for calcination in air, it was difficult to develop the $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ phase because the oxidation number of Mn^{2+} could not be maintained. Therefore, two-step calcination was applied: Li_2SiO_3 was made from Li_2O and SiO_2 at the first step, and $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ was synthesized from Li_2SiO_3 and MnO at the second step. It was easy to make Li_2SiO_3 from Li_2O and SiO_2 . $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ single phase was developed by the calcination at 900°C for 24 hr in Ar atmosphere as the oxidation of Mn^{2+} was prevented. However, the $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ was γ - $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, one of the polymorph of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, which could not be used as the cathode materials in Li-ion batteries. By applying the additional low temperature annealing at 400°C , the single phase β - $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ powder was synthesized successfully through the phase transition from γ to β phase.

Keywords: $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, Orthosilicate, Solid-state reaction, Powder synthesis, Li-ion battery

1. 서론

고용량, 고출력 리튬이온 이차전지를 구현하기 위해서는 우수한 특성의 양극 활물질 적용이 중요하다. 현재 상용화되어 있는 리튬이온 이차전지에는 리튬이온의 삽입, 탈리가 용이하며 전기전도도가 좋은 층상계 LiCoO_2 , $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ 활물질이 주로 사용되고 있다. 그러나 Co를 사용하는 층상계 활물질은 안정성

측면에 문제점을 지니고 있고, 보다 고용량, 고출력을 달성하기 위해 대체 활물질들을 찾고자 하는 노력이 지속적으로 이루어져 왔다.

대체 활물질로 여러 가지 물질이 연구되고 있는데, 오쏘실리케이트 (orthosilicate) 구조를 지니는 Li_2MSiO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$ 또는 Co)이 관심을 받고 있다 [1,2]. Li_2MSiO_4 는 안정성이 우수하며 단위화학식당 2개의 Li를 함유하고 있기 때문에 고용량 구현이 가능할 것으로 기대되고 있다. 전이금속으로 Mn이 적용된 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 양극 활물질은 다른 오쏘실리케이트에 비

a. Corresponding author: hjsun@kunsan.ac.kr

하여 몇 가지 장점을 지니고 있다. 우선 Mn 원소가 상대적으로 저가이기 때문에 활물질 가격이 저렴하다. 또한 Mn^{2+}/Mn^{3+} 과 Mn^{3+}/Mn^{4+} 두 개의 환원/산화 짝 (red/ox couple)을 가지고 있기 때문에 Li_2MnSiO_4 단위화학적당 2개의 Li 활용이 가능할 것으로 예상된다. 이에 따라 이론 용량은 333 mAh/g에 이른다 [3].

Li_2MnSiO_4 활물질 합성에는 일반적으로 솔-젤 (sol-gel)법이 사용되었는데, 합성과정의 복잡하며 완전한 Li_2MnSiO_4 단일상이 얻어지지 않고 상당한 양의 불순물 상이 섞여 합성되는 경향을 나타내었다 [2,4,5]. 본 연구에서는 제조 방법이 간단한 고상반응법 (solid-state reaction)을 적용하여 Li_2MnSiO_4 단일상 분말 제조를 시도하였으며 상형성 거동을 조사하였다.

2. 실험 방법

고상반응법을 이용하여 Li_2MnSiO_4 상을 합성하기 위해 출발원료로써 Li_2O , MnO, SiO_2 분말을 사용하였다. 세 분말을 동시에 혼합하여 Li_2MnSiO_4 상 합성을 시도할 수 있겠으나, 상형성에 어려움이 예상된다. Li_2MnSiO_4 는 산화물이기 때문에 기본적으로 상 합성을 위해서는 산소분위기, 고온의 하소가 필요하다. 그러나 산소분위기, 고온 하소 중에 전이금소인 Mn 이온은 산화되어 높은 산화수를 가지려고 하기 때문에 Mn 이온이 +2가를 유지해야 하는 Li_2MnSiO_4 상 형성이 어려워진다. 따라서 산소분위기, 고온의 하소와 Mn 이온의 산화 방지, 두 가지 상충된 요구조건은 만족시키는 합성 방법이 필요하다.

두 가지 조건의 상충을 회피하기 위하여 1차로 Li_2O 와 SiO_2 분말을 이용하여 Li_2SiO_3 상을 대기분위에서 합성한 후, 합성된 Li_2SiO_3 분말과 MnO 분말을 혼합하고 Mn의 +2 산화수를 유지한 상태에서 상 합성 반응이 일어나도록 환원성 가스 분위기에서 하소를 실시함으로써 최종적으로 Li_2MnSiO_4 를 합성하는 2단계 합성법으로 실험을 진행하였다.

Li_2SiO_3 상을 합성하기 위하여 Li : Si 몰 비율이 2 : 1이 되도록 전자저울을 이용하여 Li_2O 와 SiO_2 분말을 칭량하였다. 칭량된 분말에 에틸알코올을 첨가하고 지르코니아 볼 (zirconia ball)을 이용하여 24시간 동안 200 rpm의 회전속도로 습식 볼밀 (wet ball milling)을 실시하였다. 볼밀한 분말은 오븐 (oven)에서 100°C의 온도로 약 24시간 동안 건조 하였으며 건

조된 분말은 유발에서 잘게 분쇄하였다. 분쇄된 분말을 알루미나 튜브 (alumina tube) 전기로를 이용하여 400°C - 1,000°C 온도에서 10시간 동안 대기 분위기에서 하소를 실시하였다.

이렇게 합성된 Li_2SiO_3 분말과 MnO 분말의 몰 비율이 1 : 1이 되도록 칭량하고, 앞에서와 같은 방법으로 볼밀을 실시한 후 동일한 전기로를 사용하여 다양한 온도 (400°C - 1,000°C), 분위기 (Ar, 5% H_2 /Ar, air), 시간 동안 하소를 실시하여 Li_2MnSiO_4 단일상 합성을 시도하였다.

합성된 분말의 상을 확인하기 위하여 X선 회절 분석을 실시하였으며 분말의 형상을 조사하기 위하여 FESEM (field emission scanning electron microscopy) 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Li_2O 와 SiO_2 분말을 출발물질로 사용하여 Li_2SiO_3 분말 합성을 시도하였다. 전기로를 이용하여 400°C - 1,000°C 온도로 10시간 동안 대기 분위기에서 볼밀된 혼합분말을 하소하였으며, 하소된 분말의 상을 확인하기 위하여 X-선 분석을 실시하여 그 결과를 그림 1에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 400°C에서는 Li_2SiO_3 상이 나타나지 않았으나 600°C에서 Li_2SiO_3 상이 생성되었으며, 700°C에서는 대부분의 상이 Li_2SiO_3 가 되었다. 하소 온도를 800°C로 상승시켰을 때 비로소 단일상을 얻을 수 있었으며 하소온도 1,000°C까지 Li_2SiO_3 단일상이 유지되었다.

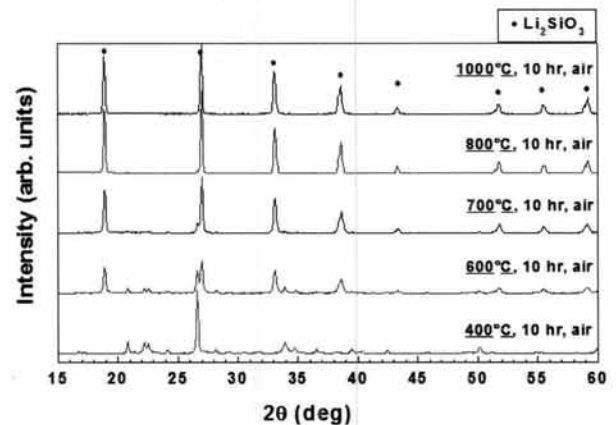


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the powders calcined from the mixture of Li_2O and SiO_2 powders at various temperatures for 10 hr in air.

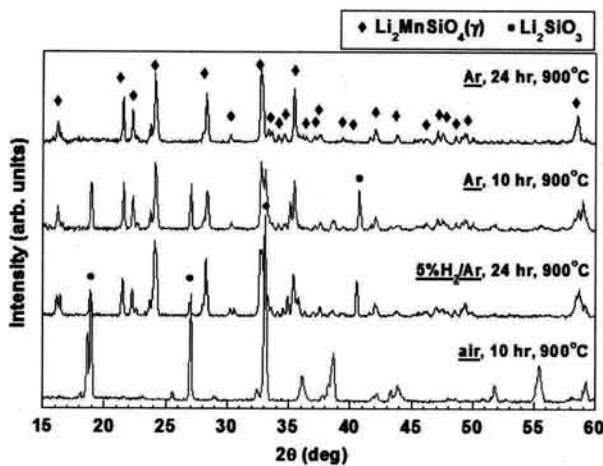


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the powders calcined from the mixture of Li_2SiO_3 and MnO powders at 900°C in various atmosphere.

이상의 결과로부터 Li_2O 와 SiO_2 분말의 고상반응법을 통한 Li_2SiO_3 상 합성은 용이하며, $800^\circ\text{C} - 1,000^\circ\text{C}$ 온도 구간에서 상이 안정하다는 것을 알 수 있었다. 이전 보고에 의하면 Li_2SiO_3 는 부분적으로 용융되기 시작하는 온도인 $1,033^\circ\text{C}$ 까지 안정한 것으로 알려져 있는데 [6,7], 본 연구의 결과와 일치하였다. 본 실험에서 Li_2SiO_3 단일상이 형성되는 가장 낮은 온도조건인 800°C , 대기분위기, 10시간을 Li_2SiO_3 분말 준비를 위한 하소조건으로 선정하고 2단계 합성을 위한 분말을 준비하였다.

위와 같이 합성된 Li_2SiO_3 분말과 MnO 분말을 사용하여 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 분말을 합성을 시도하였다. 앞에서 언급했듯이 MnO 의 Mn^{2+} 산화상태를 유지하며 합성이 이루어져야 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 상이 생성될 수 있다. Mn^{2+} 의 산화를 막기 위해서는 산소가 없는 아르곤 분위기 또는 수소가스를 사용한 환원분위기에서 하소를 진행할 필요가 있어 Ar과 5% H_2 /Ar 가스 분위기에서 하소를 실시하였다. 또한 산소분위기 하소와 비교하기 위하여 대기분위기에서도 하소를 실시하였다. 우선 각 분위기에서 온도는 900°C 로 고정하였으며 하소된 분말에 대해 X-선 회절분석을 실시하여 그 결과를 그림 2에 나타내었다.

대기 분위기에서 900°C 의 온도로 10시간 열처리한 경우에는 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 회절 피크가 나타나지 않았고, 출발물질인 Li_2SiO_3 회절 피크가 잔류하였다. 이는 예상된 결과로써 산소가 포함된 분위기의 하소는

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 생성에 적절치 않음을 의미한다. Ar과 5% H_2 /Ar 분위기에서 900°C 하소한 분말의 회절 패턴들을 살펴보면 두 경우 모두 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 상이 생성되었음을 알 수 있다. 5% H_2 /Ar 분위기 하소의 경우 24시간 장시간의 열처리에도 불구하고 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 단일상이 형성되지 않고 Li_2SiO_3 회절 피크가 남아 있음으로 환원성 수소분위기 하소는 단일상형성에 적합하지 않은 결과를 보였다. Ar 분위기 하소의 경우에도 10시간 열처리를 했을 때는 회절피크의 대부분은 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 피크이지만 여전히 Li_2SiO_3 피크가 남아있다. 그러나 하소 시간을 24시간으로 증가시킨 결과 다른 회절 피크들은 모두 사라지고 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 회절 피크만 존재하여 단일상이 생성되었다.

그러나 생성된 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 상은 γ - $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ (monoclinic, S.G. $P2_1/n$)상이었다. 오쏘실리케이트인 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 는 SiO_4 사면체, MnO_4 사면체, LiO_4 사면의 배열 방식에 따라 다형체 (polymorph) 특성을 나타내는데, 세 종류의 사면체가 서로 꼭지점을 공유하면서 배열되는 γ 상의 경우 LiO_4 사면체가 일렬로 배열되어 있지 않아 Li 이온이 이동할 수 있는 통로가 막혀있다. 따라서 Li 이온의 삽입과 탈리가 원활하지 않기 때문에 리튬이온 이차전지용 양극 활물질로써 전기화학적 특성을 나타낼 수 없다. 본 연구에서 원하는 상은 β - $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ (orthorhombic, S.G. $Pnm2_1$) 로써 β 상에서는 LiO_4 사면체가 일렬로 배열되어 있어 Li 이온의 삽입과 탈리가 가능하여 이차전지 양극 활물질로의 적용이 가능하다 [8].

Ar 분위기 900°C 전·후 온도에서도 상형성 거동을 조사하기 위하여 800°C , $1,000^\circ\text{C}$ 로 24시간 동안 하소를 실시하고 X-선 회절분석을 실시하여 회절 패턴을 그림 3에 나타내었다. 800°C 하소의 경우에도 γ - $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 상이 형성되었으며 Li_2SiO_3 상이 잔류하였다. $1,000^\circ\text{C}$ 하소한 분말의 경우에는 900°C 하소와 동일하게 γ - $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 단일상이 형성됨으로써 900°C 주변 온도에서도 β 상을 발견할 수 없었다.

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 와 유사하게 다형체를 지니는 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 에 대한 연구결과에 의하면 γ 상은 고온에서 안정하며 β 상은 540°C 이하의 저온에서 안정한 것으로 보고되었다 [9]. 따라서 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 경우에도 β 상은 저온에서 안정할 것으로 생각되었다. 그러나 540°C 이하의 저온에서 하소하여 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 상형성을 기대할 수 없기 때문에 우선 고온 하소를 통한 γ 상 형성은 불가피하며, 조성된 γ 상을 다시 저온에서 열처리하여 β 상으로의 상전이를 기대하는 것이 최선이라고 판단되었

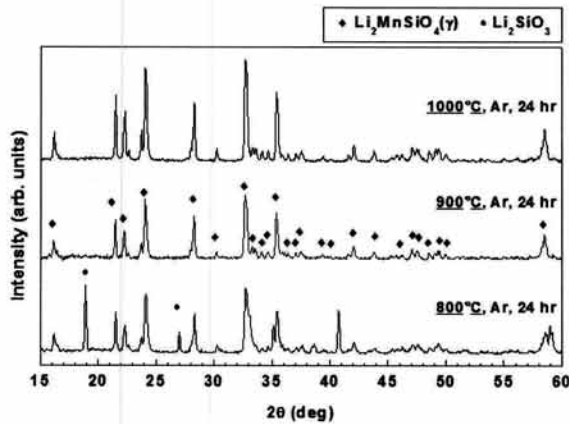


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the powders calcined from the mixture of Li_2SiO_3 and MnO powders near 900°C in Ar atmosphere.

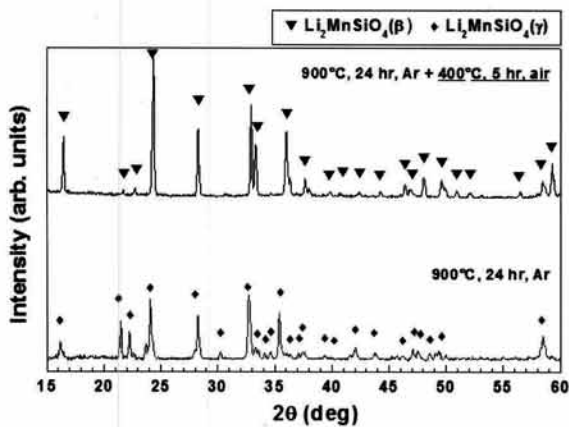


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the powder having β - $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ phase transitioned from γ - $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ phase by low temperature annealing at 400°C.

다. Ar 분위기에서 900°C, 24시간 하소하여 제조된 γ - $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 단일상 분말을 추가로 대기분위기에서 400°C, 5시간 열처리하였으며, 이를 통하여 γ - $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 상이 β - $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 로 완전히 상전이 됨을 확인할 수 있었다.

그림 4에 400°C 추가 저온 열처리를 통하여 조성된 β - $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 분말의 X-선 회절 패턴을 γ - $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 상의 회절 패턴과 비교하여 나타내었다. 최종적으로 완성된 β - $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 분말은 X-선 회절분석의 정밀도 이내에서 완전한 단일상을 나타내었다. 이는 sol-gel법으로 제조된 β - $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 분말과 비교하였을 시 우수한 순도를 나타내는 결과이다.

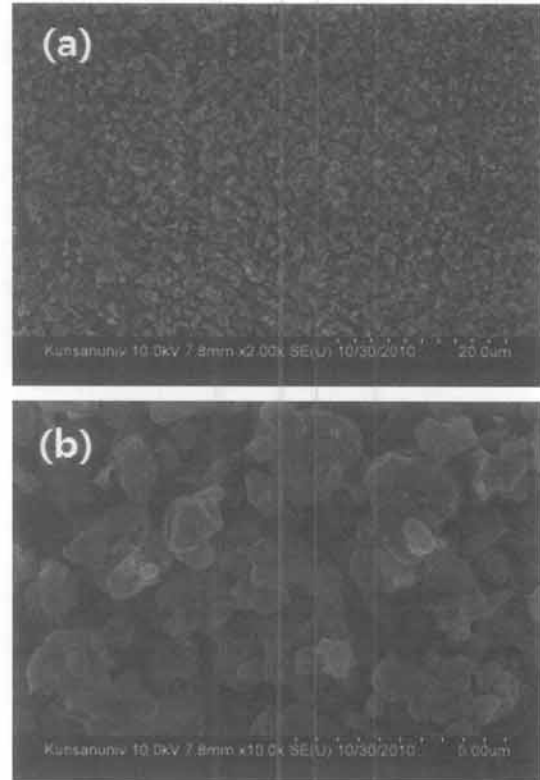


Fig. 5. FESEM micrographs of β - $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ powder: (a) $\times 2.00$ k and (b) $\times 10.0$ k.

그림 5는 제조된 β - $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 분말의 표면 형상을 관찰한 FESEM 분석 사진이다. 입자들의 모서리가 각져있지 않고 둥근 모양을 하고 있으며, 특별히 규칙적인 형태를 나타내고 있지는 않았다. 입자의 크기는 입도분석으로 조사해 본 결과 1.66 μm 의 평균 크기를 나타내었다.

4. 결론

솔-젤 법과 같은 화학적 방법 대신 공정이 간단한 고상 반응법을 사용하여 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 분말 합성을 시도 하였으며, 하소 조건 변화에 따른 상형성의 특성을 조사하였다.

원료 물질로 Li_2O , MnO, SiO_2 분말을 사용하였는데, 세 분말을 동시에 혼합하여 합성하는 경우 Mn^{2+} 의 산화수를 유지할 수 없어 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 상형성이 어렵다. 따라서 Li_2O 와 SiO_2 분말을 사용하여 Li_2SiO_3 를 먼저 합성한 후 Li_2SiO_3 와 MnO를 혼합하여 하소하는

2단계 하소법을 적용하였다. 1단계로 Li_2O 와 SiO_2 혼합 분말 하소를 통하여 Li_2SiO_3 단일상 분말은 용이하게 제조되었다. 2단계 Li_2SiO_3 와 MnO 하소 시에는 Mn^{2+} 의 산화수를 유지하기 위하여 Ar 분위기 하소가 필요하였으며, 900°C , 24시간 하소를 통하여 단일상의 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 분말을 합성하였으나 리튬이온 2차전지 양극활 물질로써의 적용이 불가능한 γ - $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 상이 나타났다. β - $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 상을 얻기 위하여 추가로 400°C 의 저온에서 열처리를 실시하여 γ 상을 β 상으로 상전이 시킴으로써 성공적으로 β - $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 단일상 분말을 합성할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2011년도 정부 출연 재원으로 국가핵융합연구소 주요사업에서 지원을 받아 수행된 연구임.

REFERENCES

- [1] A. Nyten, A. Abouimrane, M. Armand, T. Gustafsson, and J. O. Thomas, *Electrochem. Commun.*, 7, 156 (2005).
- [2] R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, A. Meden, M. Remskar, and J. Jamnik, *Electrochem. Commun.*, 8, 217 (2006).
- [3] R. Dominko, M. Bele, A. Kokalj, M. Gaberscek, and J. Jamnik, *J. Power Sources*, 174, 457 (2007).
- [4] I. Belharouak, A. Abouimrane, and K. Amine, *J. Phys. Chem.*, C113, 20733 (2009).
- [5] C. Deng, S. Zhang, B. L. Fu, S. Y. Yang, and L. Ma, *Mater. Chem. Phys.*, 120, 14 (2010).
- [6] S. Claus, H. Lkeykamp, and W. Smykatz-Kloss, *J. Nuclear Mater.*, 230, 8 (1996).
- [7] D. Cruz, S. Bulbulian, E. Lima, and H. Pfeiffer, *J. Solid State Chem.*, 179, 909 (2006).
- [8] V. V. Politaev, A. A. Petrenko, V. B. Nalbandyan, B. S. Medvedev, and E. S. Shvetsova, *J. Solid State Chem.*, 180, 1045 (2007).
- [9] A. R. West and F. P. Glasser, *J. Solid State Chem.*, 4, 20 (1972).